



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10330353 A**(43) Date of publication of application: **15 . 12 . 98**

(51) Int. Cl.

C07C321/30
C07C309/30
C07C323/20
C07D309/12
C07F 7/18
G03F 7/004
H01L 21/027

(21) Application number: **09136594**(22) Date of filing: **27 . 05 . 97**(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **NAGATA TAKASHI**
NAGURA SHIGEHIO
ISHIHARA TOSHINOBU

(54) **SULFONIUM SALT AND CHEMICAL**
AMPLIFICATION POSITIVE-TYPE RESIST
MATERIAL CONTAINING THE SAME

positive-type resist material.

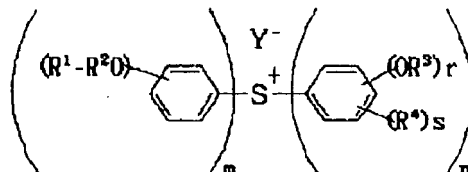
COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound exhibiting excellent function as an acid generating agent in a chemical amplification positive-type resist material and capable of providing resist images having high resolution and wide focal depth.

SOLUTION: This compound is a sulfonium salt of the formula [R¹ is a monovalent group obtained by removing one H from anthracene, phenanthrene, phenothiazine or perylene; R² is a divalent aliphatic group which may contain a hetero atom; R⁴ is an alkyl, an alkoxy, an alkenyl, etc.; OR³ is an acid-labile group; (m) is an integer of 1-3, (n) is an integer of 0-3, and the relation (m)+(n)=3 is satisfied; (r) and (s) are each an integer of 0-5, and the relation (r)+(s)≤5 is satisfied; Y⁻ is a 2-20C alkyl or an arylsulfonic acid anion], e.g. p-toluenesulfonic acid

(4-(9-anthranilmethoxy)phenyl)diphenylsulfonium. A compound of the formula can be used as an acid generating agent in a chemical amplification



(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 7 C 321/30

C 0 7 C 321/30

309/30

309/30

323/20

323/20

C 0 7 D 309/12

C 0 7 D 309/12

C 0 7 F 7/18

C 0 7 F 7/18

S

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-136594

(22) 出願日

平成9年(1997)5月27日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 永田 岳志

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(72) 発明者 名倉 茂広

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(74) 代理人 弁理士 奥山 尚男 (外2名)

最終頁に続く

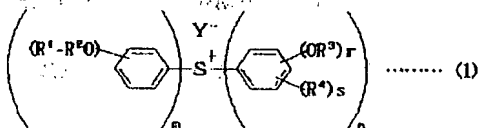
(54) 【発明の名称】 スルホニウム塩及びそれを含有する化学増幅ポジ型レジスト材料

(57) 【要約】

【課題】 Kr F エキシマレーザー等に対して、量産に耐えうる十分な感度を持ち、解像度が大きく、アルカリ水溶液での現像でパターン形成でき、プラズマエッチング耐性に優れ、レジストパターンの耐熱性に優れる化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。

【解決手段】 下記式(1)で示されるスルホニウム塩、及びそれを含むレジスト材料。

【化1】

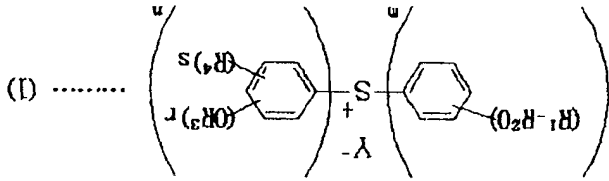


(式中、R¹ は、置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基であり、R² は2価の脂肪族基であり、R⁴ はアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルケニル基またはアリー

ル基であり、OR³ は酸不安定基であり、mは1~3の整数、nは0~3の整数で、m+n=3を満たし、r、sは各々0~5の整数で、r+s≤5を満たし、Y⁻ はアルキルまたはアリールスルホン酸アニオンである。)

* 塩。

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるスルホニウム塩。



(2)

【特許請求の範囲】
(式中、R¹は、置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基であり、R²は、ヘテロ原子を含んでもよい置換または非置換の2価の脂肪族基である。R⁴は、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、直鎖状、分岐状または環状のアルケニル基、またはアリー

ル基である。OR³は、酸不安定基である。mは1~3の整数であり、nは0~3の整数であり、m+n=3を満たす。r、sは各々0~5の整数であり、r+s≤5を満たす。Y⁻は炭素数2~20の直鎖状、分岐状または環状の置換または非置換のアルキルまたはアリールスルホニウムイオンである。)

【請求項2】 請求項1記載のスルホニウム塩を含有する化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項3】 (A)有機溶剤、(B)酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性または難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、(C)請求項1記載のスルホニウム塩を含有する酸発生剤、を含有する化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項4】 上記(C)酸発生剤が、さらに、請求項1記載のスルホニウム塩以外の酸発生剤を含有する請求項3記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項5】 さらに、(E)酸不安定基を有する溶解制御剤を含有する請求項3または請求項4記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項6】 上記(B)酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性または難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となる樹脂が、一部の水酸基の水素原子が酸不安定基で置換された重量平均分子量が3,000~100,000のポリヒドロキシチレンである請求項3~5のいずれかに記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【発明の詳細な説明】
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工技術に適した化学増幅ポジ型レジストの成分として好適なスルホニウム塩、及び該スルホニウム塩を酸発生剤として含有する化学増幅ポジ型レジスト材料に関する。

50

【0002】
【従来の技術】LSIの高集積化と高速度化に伴い、バターン処理の微細化が求められている中、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィが有望視されている。遠紫外線リソグラフィを用いると、0.3~0.4μmの加工も可能であり、基板に対して垂直に近い側壁を有するバターン形成が可能となる。近年開発された、特公平2-27660号公報や特開昭63-27829号公報等に記載されている、酸を触媒とする化学増幅ポジ型レジスト材料は、感度、解像度、ドライエッチング耐性が高い点で優れており、遠紫外線リソグラフィを用いた場合に特に有望なレジスト材料である。また、近年、遠紫外線の光源として高輝度のKrFエキシマレーザーを利用する技術が注目されている。この技術は量産技術として用いるために、さらに高解像度で使い勝手のよいレジスト材料が要望されている。

【0003】しかしながら、化学増幅ポジ型レジスト材料の欠点として、露光からPEB(Post Exposure Bake)までの放置時間(Post Exposure Bake)までのドライエッチングが長くなると、バターン形成した際にライソパターンの形状に歪みが生じる現象(T-トップ現象)、すなわち、パターン上部が太くなる現象が生じるという問題、あるいは、塩基性の基板、特に窒化珪素や窒化チタンの基板上での基板付近のパターンが太くなる現象(いわゆる引き現象)が生じるという問題がある。T-トップ現象は、レジスト膜表面の溶解性の低下によって生じ、基板面での引き現象は、基板付近で溶解性が低下するため生じると考えられる。また、露光からPEBまでの間(PEB)に酸不安定基の脱離の暗反応が進行して、ライソの残し寸法が小さくなるという問題もある。これらの問題は、化学増幅ポジ型レジスト材料を美用する場合の大きな欠点となっている。

【0004】更に、これらの欠点のため、従来の化学増幅ポジ型レジスト材料は、リソグラフィ工程での寸法制御を難しくし、ドライエッチングを用いた基板上に際しても寸法制御を損ねるという問題がある(W. H. I. nsberg, et. al., J. Photopolym. Sci. Technol. 46 (1993), T. Kumada, et. al., J. Photopolym. Sci. Technol. 46 (1993), 535~546 (1993))。571~574 (1993) 参照。

【0005】化学増幅ポジ型レジスト材料において、PEBまでの放置時間(PED)が長くなることによって生じるT-トップ現象または基板面の裾引き現象の原因には、空气中または基板面の塩基性化合物が大きく関与していると考えられている。露光によって発生したレジスト膜表面の酸は、空气中の塩基性化合物と反応して失活する。したがって、PEBまでの放置時間(PED)が長くなれば、それだけ失活する酸の量が増加し、酸不安定基の分解が起こり難くなり、それによって、表面に難溶化層が形成され、パターンがT-トップ形状となる。

【0006】特開昭63-149640号公報には、感光性平板印刷板の露光後の感度安定化のために、活性光線の照射によって発生した酸を捕捉し得る窒素含有塩基性化合物を添加することが提案されている。この場合、窒素含有塩基性化合物として、4-ジメチルアミノピリジン、p-フェニレンジアミン、p-アミノ安息香酸が使用されている。

【0007】また、化学増幅ポジ型レジスト材料において、窒素含有塩基性化合物を配合することによって、環境雰囲気からの塩基性物質のコンタミネーションの影響を緩衝し、それによって、レジストパターンの表面難溶化層の発現を抑制する方法が提案されている。

【0008】更に、窒素含有塩基性化合物を含有することで、未露光部に拡散しようとする酸を捕捉し、レジストパターンの寸法変動を抑制する方法も提案されている(特開平5-232706号、同5-249683号、同7-209868号公報参照)。

【0009】表面難溶化層の発現、裾引きの発現、パターン寸法変動などの問題に対し、窒素含有塩基性化合物を配合する上記方法は、各々の問題の軽減の効果がみられる一方、解像度の低下が避けられないものであった。解像度の向上に関しては、i線レジストにおいて、溶解速度曲線(レジストへの露光量を横軸にとり、現像液へのレジスト露光部の溶解速度を縦軸にとった曲線)が、単調な増加からS字カーブとなり、さらに曲線の立ち上がり部分の傾き($\tan \theta$)が大きくなるとともに解像力が向上してきた経緯がある(T. Ohfujii, K. Yamanaka, and Sakamoto; ibid., 920, 190 (1988)、T. Kokub *40

*o; Tech. Proceedings of SEM I Technol. Symposium, 86 (1911))。

【0010】前述の諸問題(表面難溶化層、裾引き、パターン寸法変動など)を解決しつつ、この方法を化学増幅型レジストにおいて適用するには、適切な窒素含有塩基性化合物の添加量を増やすことによって、溶解速度曲線の傾きを大きくし、解像性の向上を追求することが考えられる。しかし、実際には、レジスト感度の低下が甚だしくなるために、窒素含有塩基性化合物の添加量には限界がある。また、ある程度以下の量のアミンの添加によって、解像性が向上したとしても、感度が必ず低下する。感度の低下は、スループットの低下となる点で、量産段階においては絶対に避けねばならない。このような感度の低下を避けるために、大量の窒素含有塩基性化合物を添加しても実用に耐える感度を持つレジスト組成物が必要である。

【0011】ポジ型レジスト材料の感度を向上させるための技術としては、酸発生剤中に増感剤を含有させる方法が提案されている。この方法を用いた場合の問題点としては、現実には用いられる増感剤のほとんどが昇華性をもつために、プリベークの段階でレジスト系から失われてしまうことが挙げられる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の上記諸問題を解消するためになされたものであり、微細加工技術に適した高解像性を有する化学増幅ポジ型レジスト材料の成分として好適なスルホニウム塩、及び該スルホニウム塩を配合した化学増幅ポジ型レジスト材料を提供することを目的とする。

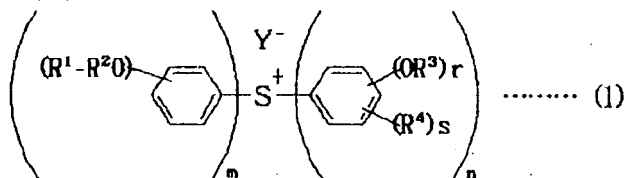
【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、下記一般式

(1)で示されるスルホニウム塩を含む化学増幅ポジ型レジスト材料が、微細加工技術に適した高解像性を有し、特に遠紫外線リソグラフィにおいて大いに威力を発揮し得ることを見出した。

【0014】

【化2】



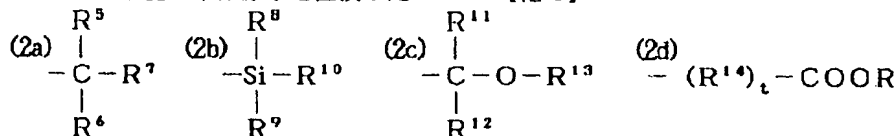
(式中、R¹は、置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基であり、R²は、

ヘテロ原子を含んでもよい置換または非置換の2価の脂肪族基である。R⁴は、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、直

7

ニル基のような炭素数2~4のものが好適である。アリール基としては、フェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基のような炭素数6~14のものが好適である。

【0022】 OR^3 は、酸不安定基である。ここでいう酸不安定基とは、酸の存在下で分解し得る1種以上の官能基によってフェノール性水酸基の水素原子を置換した*

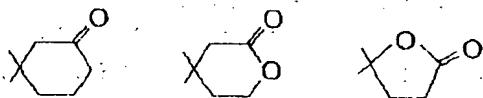


【0024】ここで、 $R^5 \sim R^{10}$ は、各々、独立に水素原子、直鎖状又は分枝状のアルキル基、直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、直鎖状又は分枝状のアルコシアルキル基、直鎖状又は分枝状のアルケニル基、又はアリール基であり、これらの基は、鎖中に酸素原子、硫黄原子などのヘテロ原子やカルボニル基を含んでいてもよい。また、 R^5 と R^6 、 R^8 と R^9 は、互いに結合して環を形成していてもよい。 R^{11} 及び R^{12} は、水素原子、直鎖状又は分枝状のアルキル基、直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、直鎖状又は分枝状のアルコシアルキル基、直鎖状又は分枝状のアルケニル基、又はアリール基である。 R^{13} は、直鎖状又は分枝状のアルキル基、直鎖状又は分枝状のアルコシアルキル基、直鎖状又は分枝状のアルケニル基、又はアリール基であり、これらの基は、鎖中に酸素原子、硫黄原子などのヘテロ原子やカルボニル基を含んでいてもよい。また、 R^{13} は、 R^{12} と結合して環を形成していてもよい。 R^{14} は2価の脂肪族、脂環式又は芳香族基であり、 R は酸不安定基を示す。 t は0又は1である。

【0025】 $R^5 \sim R^{13}$ におけるアルキル基、アルコキシ基、アルコシアルキル基、アルケニル基、アリール基としては、上記 R^4 と同様のものを例示することができる。 R^5 と R^6 が互いに結合して形成される環としては、例えば、シクロヘキシリデン基、シクロペンチリデン基、あるいは以下に示す3-オキソシクロヘキシリデン基、3-オキソ-4-オキサシクロヘキシリデン基、3-オキソ-2-オキサシクロペンチリデン基などの炭素数4~10の二価の基が挙げられる。

【0026】

【化5】



【0027】また、 R^8 と R^9 が互いに結合して形成される環としては、例えば1-シラシクロヘキシリデン基、1-シラシクロペンチリデン基、3-オキソ-1-シラシクロペンチリデン基、4-メチル-1-シラシク

8

*ものを意味し、酸の存在下に分解してアルカリ可溶性を示す官能基を遊離するものである限り、特に限定されるものではない。 R^3 として特に好ましいものを例示すると、下記一般式(2a)、(2b)、(2c)または(2d)のようになる。

【0023】

【化4】

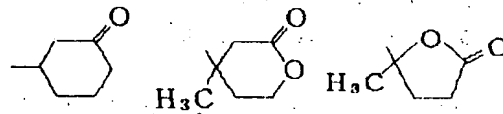
ロベンチリデン基等の炭素数3~9のものが挙げられる。更に、 R^{12} と R^{13} が互いに結合して形成される環としては、例えば2-オキサシクロヘキシリデン基、2-オキサシクロペンチリデン基、2-オキサ-4-メチルシクロヘキシリデン基等の炭素数4~10のものが挙げられる。

【0028】また、 R^{14} で示される2価の脂肪族基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、2-メチルプロピレン基、2-メチル-3-エトキシブチレン基等の炭素数1~8のものが好適であり、中でもメチレン基、エチレン基、プロピレン基がより好ましく用いられる。 R^{14} で示される2価の脂環式基としては、シクロヘキシレン基のような炭素数5~10のものが挙げられる。2価の芳香族基としては、フェニレン基、キシリレン基、トルイレン基、クメニレン基のような炭素数6~14のものが挙げられる。更に、 R で示される酸不安定基としては、例えば上記一般式(2a)、(2b)、(2c)で示される基等が挙げられる。

【0029】一般式(2a)で表わされる基としては、例えばtert-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1,1-ジエチルプロピル基等の炭素数4~10の第三級アルキル基の他、以下に示す3-オキソシクロヘキシル基、1-メチル-3-オキソ-4-オキサシクロヘキシル基、1-メチル-3-オキソ-2-オキサシクロペンチル基などの3-オキソアルキル基が好適である。

【0030】

【化6】



【0031】一般式(2b)で表わされる基としては、例えばトリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、ジメチルプロピルシリル基、ジエチルメチルシリル基、トリエチルシリル基等の炭素数3~10のトリアルキルシリル基が好適である。

【0036】上記式(1)のアルホニウム塩を具体的に例示すると、以下の(1)～(11)が挙げられる。

(1) 置換または非置換のフエントラセン、置換または非置換のフエントレン、置換または非置換のフエノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を含むフエニル基を分子内に1個だけもつアルホニウム塩（上記式(1)において $m = 1$ 、 $n = 2$ のアルホニウム塩）。

【0037】この型のオニウム塩としては、例えばp-トリエンアルボン酸(4-(9-アプトラニル)トキ

シ) フェニル シンエニル アルホニウム、*p*-トルエン
 アルホン酸 (4- (9-アゾニル) トキシ) フェニ
 ル) シ (4-*tert*-ブトキシフェニル) アルホニウム、*p*-
 トルエンアルホン酸 (4- (9-アゾニル) トキシ
 フェニル) シ (3-*tert*-ブトキシフェニル) アルホ
 ニウム、*p*-トルエンアルホン酸 (4- (9-アゾニル)

ニルキキシ) フェニル) シ (4-*t*-ブトキシ-3,
5-ジ*t*-ブチルフェニル) アルボニル、*p*-トルエ
ニルボネン酸 (4-(9-アプトラニルキキシ) フェ
ニル) シ (3, 4-ジ (*t*-ブトキシ) フェニル) アル
ボニル、*p*-トルエンアルボネン酸 (4-(9-アプト

ボニルオキシフエニル)シ(4-tert-ブチルオキシカル
ボニル)酸(4-(9-アクトニルオキシ)フエニ
ル)シ(3-tert-ブチルオキシカルボニルオキシフエ
ニル)アルボニウム、D-tert-ブチルオキシ酸(4-
(9-アクトニルオキシ)フエニル)シ(4-tert-

【0038】D-トリプトファン酸(4-(9-アミノ-2-ニトロフェニル)エチル)オキシフェニル D-トリプトファン酸(4-(9-アミノ-2-ニトロフェニル)エチル)オキシフェニル

ラニルオキシフエニル) アルホニウム、*p*-トルエン
1ホル酸 (4- (9-アゾニル) オキシ) フエニ
1) ジ (4- (1-エトキシ) エトキシフエニル) アル
ホニウム、*p*-トルエンアルホニ酸 (4- (9-アゾ
ニル) オキシ) フエニル) ジ (4-メトキシ) オキシ

(9) アントニル×チルカルボニルオキシ) フェニ
トルエノアルホム、D-トリプトファン、P-
トルエノアルホム (4- トロキソフェニル) アルホム、P
(4- トロキソフェニル) アルホム、P- トロキソ
フェニル) アルホム、P- トロキソフェニル) アル
ホム、P- トロキソフェニル) アルホム、P- トロ
キソフェニル) アルホム、P- トロキソフェニル)

(9) —アチシツレニル×トキシ) フエニル) シ (4—
1—ゾトキシフエニル) アルホニウム、ベツゼンアルホ
ン酸 (4— (9—アプトニル×トキシ) フエニル) シ
フエニルアルホニウム、ベツゼンアルホン酸 (3— (9
—アプトニル×トキシ) フエニル) シフエニルアルホ
ニウム :

【0032】一般式(2c)で表わされる基としては、

例えはマトキシムチル基、 $1-\alpha$ トキシエチル基、 $1-$
エトキシエチル基、 $1-n$ -プロポキシエチル基、 $1-$
tert-ブトキシエチル基、 $1-n$ -ブトキシエチル
基、 $1-i$ -ブトキシエチル基、 $1-tert$ -ペン
トキシエチル基、 $1-$ シクロヘキシルオキシエチル基、 $1-$
 $(2'-n$ -プロトキシエトキシ) エチル基、 $1-$

(2) -エチルハキシル) オキシエチル基、1 - (4' -アセトキシメチルシクロハキシルメチルオキシ) エチル基、1 - (4' - (tert -ブチルシリポニルオキシメチル) シクロハキシルメチルオキシ) エチル基、1 - エトキシプロピル基、ジメトキシメチル基、ジエトキシメチル基、ブトキシプロピル基、ブトキシエチル基、2 - メトキシブトキシプロピル基、1 - エトキシ - 1 - メチルブトキシプロピル基等の炭素数2~8のものが好適である。

[illegible][illegible]

【0034】上記一般式(1)において、 m は1～3の整数であり、 n は0～3の整数であり、 $m+n=3$ を満たす。 r 、 s は、各々0～5の整数であり、 $r+s \leq 5$ を満たす。好ましくは r 、 s は、各々0～3の整数である。

、 $r+s \leq 3$ を満たす。Y-は、炭素数2~20の直鎖状、分枝状または環状の置換もしくは非置換のアルキルまたはアリールアルコールアニオンである。アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、あるいはそれらのハロゲン置換体等が認められ、アリール基としてはフェニル基、ナフチル

【0035】具体的な置換もしくは非置換のアルキルスホネートとしては、例えば、トリフルオロメタンスルホネート、ナトリウム・ヘキサフルオロアンチモニート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、2-ニトロプロパノールスルホネート等が挙げられる。

置換のアルキルホネートとしては、ベンゼンアルホネート、D-トルエンアルホネート、4-tert-ブチルベンゼンアルホネート、ペンタフルオロベンゼンアルホネート、4-フルオロベンゼンアルホネート等が好適に用いられる。

【0039】4-(*t*-ブチル)ベンゼンスルホン酸(3-(2-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)ジ(4-*t*-ブトキシフェニル)スルホニウム、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸(4-(9-アントラニルエチルカルボニルオキシ)フェニル)ジ(4-*t*-ブチルフェニル)スルホニウム、2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、カンファースルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-メトキシフェニル)スルホニウム、メタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(3,4-ジ-*t*-ブトキシフェニル)スルホニウム、*n*-ブタンスルホン酸(4-(2-フェノチアジニルメトキシ)フェニル)ジ(4-メトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、2,2,2-トリフルオロエタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、2,2,2-トリフルオロエタンスルホン酸(3-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸(4-(9-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸(4-(1-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、1H,1H-ヘプタフルオロ-1-ブタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムなどが挙げられる。

【0040】(II)置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を含むフェニル基を分子内に2個持つスルホニウム塩(上記式(1)において $m=2$ 、 $n=1$ のスルホニウム塩)。

【0041】この型のオニウム塩としては、例えばp-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)4-*t*-ブトキシフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)3-*t*-ブトキシフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)4-*t*-ブトキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)3,4-ジ(*t*-ブトキシ)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)4-*t*-ブトキシカルボニルオキシフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-

アントラニルメトキシ)フェニル)3-*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)4-トリメチルシリルオキシフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)3-テトラヒドロフラニルオキシフェニルスルホニウム；

【0042】p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)3-テトラヒドロピラニルオキシフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)4-(1-エトキシ)エトキシフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)4-メトキシメトキシフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)4-*t*-ブトキシフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(1-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)4-*t*-ブトキシフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)4-*t*-ブトキシフェニルスルホニウム、ベンゼンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)フェニルスルホニウム、ベンゼンスルホン酸ジ(3-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)フェニルスルホニウム、4-(*t*-ブチル)ベンゼンスルホン酸ジ(3-(2-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)4-*t*-ブチルフェニルスルホニウム、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルエチルカルボニルオキシ)フェニル)4-*t*-ブチルフェニルスルホニウム、2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸ジ(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)フェニルスルホニウム、カンファースルホン酸ジ(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)4-メトキシフェニルスルホニウム；

【0043】メタンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)3,4-ジ-*t*-ブトキシフェニルスルホニウム、*n*-ブタンスルホン酸ジ(4-(2-フェノチアジニルメトキシ)フェニル)4-メトキシフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)フェニルスルホニウム、2,2,2-トリフルオロエタンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)フェニルスルホニウム、2,2,2-トリフルオロエタンスルホン酸ジ(3-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)フェニルスルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)フェニルスルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸ジ(4-(1-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)フェ

ニルホルニウム、1H、1H-ヘキサフルオロ-1-
 フタニルホルン酸ジ (4- (9-フエチントレニルメ
 キシ) フエニル) フエニルホルニウム、などが挙げら
 れる。

【0044】 (11) 置換または非置換のアントラセ
 ン、置換または非置換のフエチントレニ、置換または非
 置換のフエノチアジン、または、置換または非置換のペ
 リレンから一個の水素原子を除いた一価の基を含むフエ
 ニル基を分子内に3個持つアルホニウム塩 (上記式

(1) において $m=3$ 、 $n=0$ の場合の他、 R^1 として
 2種類のものを持つ場合などを含むアルホニウム塩。
 【0045】 (11a) 上記式 (1) において $m=3$ 、 n

$=0$ の場合のものとしては、例えば p -トリエンアルホ
 (1-アントラニルメチルカルボニルオキシ) フエニ
 ル) アルホニウム、 p -トリエンアルホルン酸トリ (4-
 (1-アントラニルメチルカルボニルオキシ) フエニ
 ル) アルホニウム、 p -トリエンアルホルン酸トリ (4-
 (9-フエチントレニルメチルオキシ) フエニル) アルホ
 ニウム、ペンゼンアルホルン酸トリ (4- (9-アントラニ
 ルメチルオキシ) フエニル) アルホニウム、ペンゼンアルホ
 ン酸トリ (3- (9-アントラニルメチルオキシ) フエニ
 ル) アルホニウム、4- (1-フチル) ペンゼンアルホ
 ン酸トリ (3- (2-アントラニルメチルカルボニルオ
 キシ) フエニル) アルホニウム、2, 5-ジメチルペン
 ゼンアルホルン酸トリ (4- (9-アントラニルエチルカ
 ルボニルオキシ) フエニル) アルホニウム、2, 4-ジ
 メチルペンゼンアルホルン酸トリ (4- (9-フエチント
 レニルメチルオキシ) フエニル) アルホニウム、カンフラ
 ンアルホルン酸トリ (4- (9-フエチントレニルメチル
 シ) フエニル) アルホニウム、メタンアルホルン酸トリ

(4- (9-アントラニルメチルオキシ) フエニル) アルホ
 ニウム、 n -ブタンアルホルン酸トリ (4- (2-フエノ
 チアジニルメチルオキシ) フエニル) アルホニウム、トリ
 ルオロメタンアルホルン酸トリ (4- (9-アントラニル
 メチルオキシ) フエニル) アルホニウム、2, 2, 2-トリ
 フルオロエタンアルホルン酸トリ (4- (9-アントラニ

10

20

30

【0048】 合成法1 (置換または非置換のアントラセ
 ン、置換または非置換のフエチントレニ、置換または非
 置換のフエノチアジン、または、置換または非置換のペ
 リレンから一個の水素原子を除いた一価の基を含むフエ
 ニル基を分子内に1個だけ持つアルホニウム塩 (上記式
 (1) において $m=1$ 、 $n=2$ のアルホニウム塩) の合
 成法) ; 次に示す化学反応式を参照しつつ、合成法1を
 説明する。

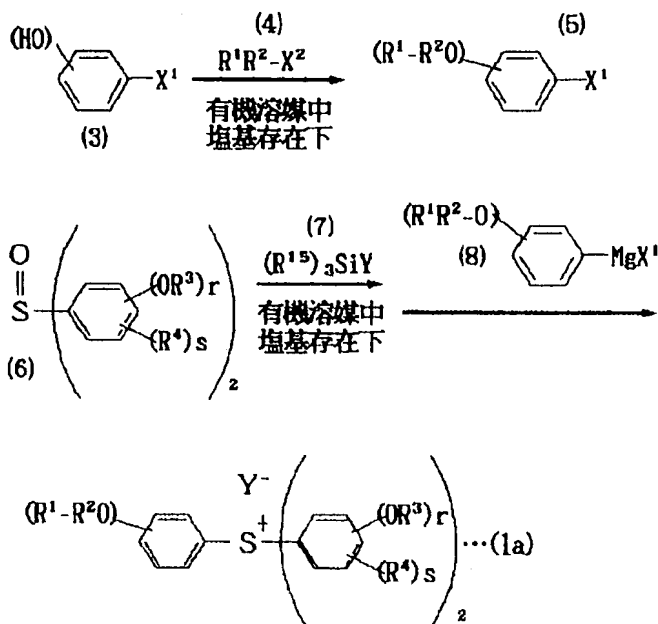
【0049】

【化7】

(9)

15

16



【0050】（但し、式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 r 、 s は、各々、上述の定義の通りであり、 R^{15} は互いに同一でも異なってもよい炭素数1～6の直鎖状または分岐状のアルキル基であり、 X^1 、 X^2 は臭素原子又は塩素原子であり、 Y は置換アルキルまたはアリールスルホニルオキシ基である。）

【0051】まず、ハロゲン化ヒドロキシベンゼン

(3)に対し、オニウム塩への増感作用をもつ有機基からなる官能部位を含むハロゲン化合物(4)を塩基存在下で有機溶媒中で反応させる。次に、これにより得られた置換ハロベンゼン(5)を常法によりTHF中で金属マグネシウムと反応させ、一般式(8)で示される置換フェニルグリニャールとする。有機溶媒中で一般式

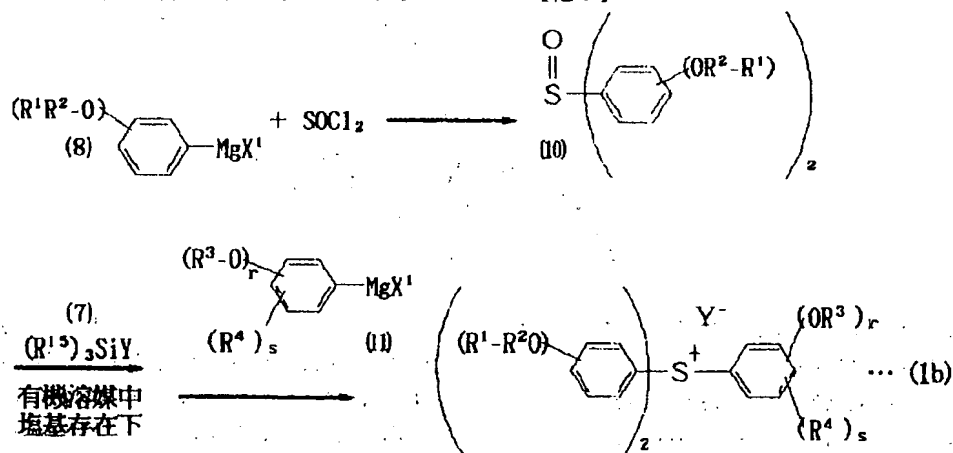
(6)で示されるスルホキシドと、一般式(7)で示されるトリアルキルシリルスルホネートとを反応させ、更に一般式(8)で示されるグリニャール試薬を加えて反応させることにより、一般式(1a)で示されるよう *

*な、置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を含むフェニル基を分子内に1個だけ持ち、置換アルキルまたはアリールスルホネートをアニオンに有するスルホニウム塩を合成することができる。

【0052】合成法2（置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を含むフェニル基を分子内に2個持つスルホニウム塩（上記式(1)において $m=2$ 、 $n=1$ のスルホニウム塩）の合成法）；次に示す化学反応式を参照しつつ、合成法2を説明する。

【0053】

【化8】



（但し、式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 r 、 s 、 X^1 、 X^2 、 R^{15} 、 Y は、各々、上述の定義の通りである。）

【0054】まず、合成法1と同様に合成した置換フェニルグリニャール(8)と塩化チオニルを定法により反

の割合で有するオニウム塩。
【0058】b) a) と同様のフエニル基を2:1の割合で有するオニウム塩。

c) 「置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフエノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基1」を3位にもつフエニル基」と「置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフエノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基2を3位にもち、酸不安定基をもたないフエニル基」とを1:2の割合で有するオニウム塩。
d) c) と同様のフエニル基を2:1の割合で有するオニウム塩。

【0059】上記合成法1～3においては、置換アルキルまたはアリールアルホネートの酸強度が弱くなると、定量的なフニオンの導入が困難になる。この場合には、

合成、脱水等の処理が煩雑なトリアルキルシリルアルホネート(一般式(7))の代わりに下記一般式(12)

で示されるトリアルキルシリルクロリドあるいはプロミドを用い、その後フニオンの交換を行うこともでき

る。この場合には、トリアルキルシリルクロリドまたはプロミドを用いて、上記合成法に準じた操作を行い、置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフエノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を持ち、塩化物または臭化物イオンをフニオンに有する下記一般式(13)で示されるアルホニウム塩を合成する。この塩化物または臭化物イオンをフニオンに有するアルホニウム塩(1C)

は臭化物イオンを、メタノール中で、炭酸鉛、置換アルキルまたはアリールアルホネ酸(14)と反応させてとにより、塩化物または臭化物イオンを塩化鉛、臭化鉛として除くことができ、置換アルキルまたはアリールアルホネートをフニオンに有するアルホニウム塩(1C)を得ることができる。

【0060】

【化9】

応させて、置換フエニルアルホキシド(10)を得る。

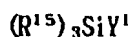
次に、これと一般式(7)で示されるトリアルキルシリルアルホネートとを反応させ、更に式(11)で示される置換フエニルグリニヤール試薬を加えて反応させることにより、式(1b)で示される、置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフエノチアジン、置換または非置換のフエノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を含むフエニル基を分子内に2個持ち、置換アルキルまたはアリールアルホネートをフニオンに有するアルホニウム塩を合成することができる。

【0055】合成法3(置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフエノチアジン、置換または非置換のフエノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を含むフエニル基を分子内に3個持つアルホニウム塩(上記式(1)において $m=3$ 、 $n=0$ の場合)他、 R^1 として2種類のものを持つ場合などを含むアルホニウム塩)の合成法)

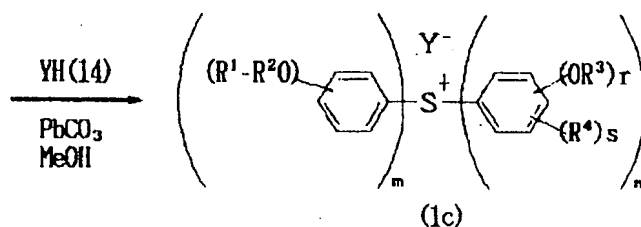
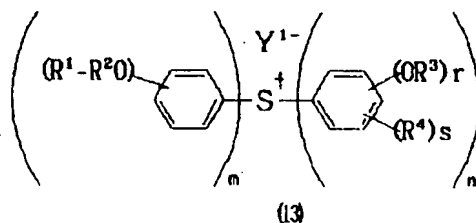
【0056】合成法3は、合成法1及び合成法2に準じて行うことができる。この場合、ハロゲン化ヒドロキシベンゼン(3)、オニウム塩への増感作用をもつ有機基からなる官能部位を含むハロゲン化合物(4)、アルホキシド(6)、(10)、置換フエニルグリニヤール試薬(8)、(11)などの原料を種々組み合わせることができる。これによって、次のa)～d)などの種々のオニウム塩を合成することができる。

【0057】a) 「置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフエノチアジン、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基1(例えば9-アントラニルメトキシ基)を4位に、酸不安定基1'」

(例えばtert-ブトキシ基)を3位にもつフエニル基」と「置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフエノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基2(例えば9-ブチニルメトキシ基)を3位に、酸不安定基2'(1-エトキシエチル基)を4位にもつフエニル基」とを1:2



(12)



(但し、式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 r 、 s 、 R^{15} 、 Y は、各々、上述の定義の通りである。 Y^{1-} は塩化物または臭化物イオンである。)

【0061】このアニオン交換の処方は、「F. Marshall J. Am. Chem. Soc., 342~351, 81. (1959)」を参考にして行った。なお、従来技術であるフェノール又はアニソールと塩化チオニルの反応によるスルホニウム塩又はスルホキシド化合物の合成法では、フェノールの活性部位として、オルト位とパラ位の二つがあるため、用いる試薬によって異なる置換体（オルト置換体またはパラ置換体）が得られる可能性があり、特にメタ置換体は得ることができない。更に、この反応では、反応系中に塩化水素ガスが発生するため、酸不安定基を持つ化合物を原料に合成を行うことは困難である。これに対して、本発明の方法では、グリニャール試薬を用いているため定量的にメタ置換体のみが得られ、塩化水素ガスの代わりに塩化マグネシウム等の無機塩が生成するだけであるから、酸不安定基の分解は進行しない。

【0062】上記合成法1~3のスルホニウム塩合成反応においては、上記式(6)、(10)のスルホキシド1モルに対して上記式(7)のトリアルキルシリルクロリドまたはブロミドを1~5モル、特に2~3モルの割合で混合することが好適であり、また、上記式(6)、(10)のスルホキシドに対して上記式(8)又は上記式(11)のグリニャール試薬を1~5モル、特に2~3モルの割合で加えることが好ましい。

【0063】更に、これらの反応は、上記式(7)のトリアルキルシリルハライド中に存在する微量の酸性不純物によるtert-ブトキシ基の脱離を防ぐため、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基の存在下で、TH

20 F、塩化メチレン等の有機溶媒中で行うことが望ましい。なお、これらの反応の反応条件は特に制限されないが、0~10℃の反応温度とすることが好ましい。上記のような反応条件で得られた塩化物あるいは臭化物イオンを持つスルホニウム塩のアニオン交換をする際には、特に制限されるものではないが、スルホニウム塩(13)1モルに対して置換アルキルまたはアリールスルホン酸(14)を1.0~1.5モル、炭酸鉛を0.5~1.5モルの割合で加え、メタノール等の有機溶媒中で0~50℃の温度範囲内で30分~2時間反応させることが望ましい。この場合、置換アルキルまたはアリールスルホン酸(14)の割合及び反応温度等が高すぎると、酸不安定基の分解反応が進行する可能性がある。ここで、置換アルキルスルホン酸の合成は、「R. K. Crossland, et. al., J. Ame. Chem. Soc., 93, 4217 (1971)」を参考にして行った。

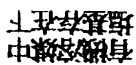
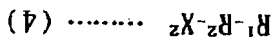
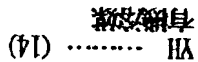
【0064】合成法4

酸不安定基を含まないオニウム塩(上記式(1)において $r=0$ のオニウム塩)については、合成法1~3の他、以下の方法で合成することもできる。例えば、下記式(15)で示されるtert-ブトキシフェニルスルホニウム塩(他の酸不安定基で保護されたヒドロキシフェニルスルホニウム塩を用いてもよい)を出発物質とし、用いたスルホニウム塩のカウンターアニオンに対応するスルホン酸(14)を用いて脱保護を行い、ヒドロキシフェニルスルホニウム塩(16)を得る。引き続き、置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を含むハロゲン化物(4)を、

* 価の基を一個以上分子内にもつアルホニウム塩 (1 d)

ハ、置換または非置換のラエノ手アジシ、または、置換

* または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一



トリフルオロメタンスルホン酸 (perfluoromethanesulfonic acid) シンエニル シンエニルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (perfluoromethanesulfonic acid) シンエニルホニウム

(1) フェニルアルホニウム、トリフルオロメタニルホ

二つ△、p-トルエンスルホン酸 (p-t e r t -g r o u p

アルホン酸ビス (p-tert-ブチルフェニル) 7

(p - t e r t - b u t y l) a l c o h o l

解: (1) 由题知, 该函数的定义域为 $(-\infty, 0) \cup (0, +\infty)$, 且 $f(x) = \frac{1}{x}$ 在 $(-\infty, 0) \cup (0, +\infty)$ 上为奇函数, 故只需讨论 $x > 0$ 时的情况. 当 $x > 0$ 时, $f(x) = \frac{1}{x}$ 在 $(0, +\infty)$ 上为减函数, 故 $f(x)$ 在 $(-\infty, 0) \cup (0, +\infty)$ 上为减函数. 故 $f(x)$ 在 $(-\infty, 0) \cup (0, +\infty)$ 上为减函数.

$$\alpha \in (\beta - 1) \cup (\gamma + 1)$$

(1) シノエニル入ル赤三ウム、メタンシアルホシ酸トリス

ノゼンアルホン酸トリス (p-t e r t -アトキシフエ

トキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(m, p-ジtert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(m, p-ジtert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(m, p-ジtert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸(m, p-ジtert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(o, p-ジtert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(o, p-ジtert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸(o, p-ジtert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム等を例示することができる。また、これらの化合物のtert-ブトキシ基が他の酸安定基で置換されたスルホニウム塩も、前述の通り、式(15)の化合物と同様に用いることができる。

【0067】本発明は、更に、上記一般式(1)で示されるスルホニウム塩を含有する化学増幅ボジ型レジストを提供する。ここで、このレジスト材料は、二成分系(有機溶媒、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤)もしくは三成分系(有機溶剤、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、溶解制御剤)の化学増幅ボジ型レジスト材料として調製することができるが、特に三成分系の化学増幅ボジ型レジスト材料の成分として用いることが好適である。その具体的態様は、以下の通りである。

【0068】〔イ〕(A)有機溶剤、(B)酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、(C)酸発生剤として一般式(1)で示されるスルホニウム塩、を含有することを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

【0069】〔ロ〕(A)有機溶剤、(B)酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、(C)酸発生剤として一般式(1)で示されるスルホニウム塩、(D)上記(C)以外の酸発生剤、を含有することを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

【0070】〔ハ〕(A)有機溶剤、(B)酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、(C)酸発生剤として一般式(1)で示されるスルホニウム塩、(D)上記(C)以外の酸発生剤、(E)酸不安定基を有する溶解制御剤、を含有することを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

【0071】〔ニ〕上記(B)成分のアルカリ可溶性樹

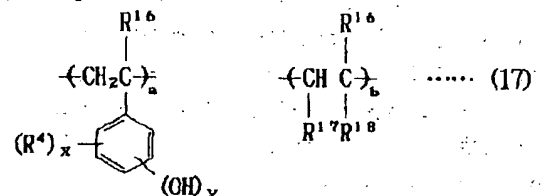
脂として、一部の水酸基の水素原子が酸不安定基で置換された重量平均分子量が3,000~100,000のポリヒドロキシスチレンを用いた〔イ〕~〔ハ〕のいずれかに記載のレジスト材料。

【0072】上記〔イ〕~〔ニ〕のレジスト材料において、(A)成分の有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、n-アミルメチルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの一種を単独でまたは二種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

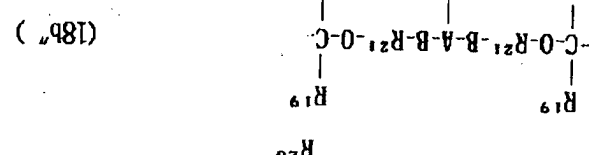
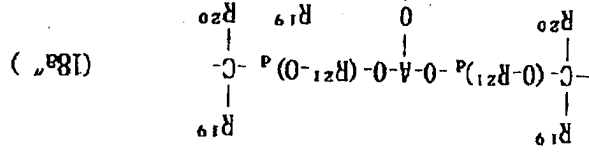
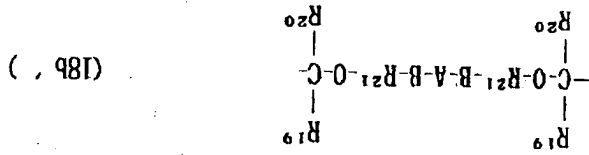
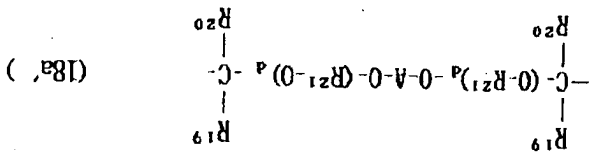
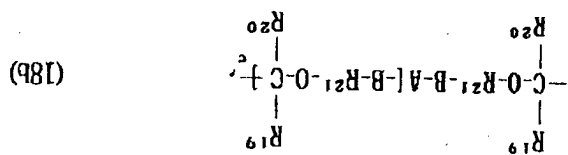
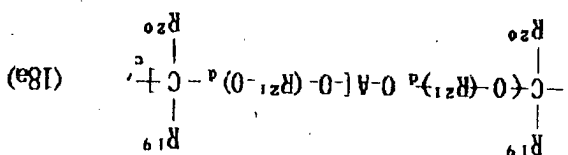
【0073】また、ベース樹脂である(B)成分の「酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となる樹脂」としては、下記一般式(17)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部の水素原子が1種以上の酸不安定基により部分置換された高分子化合物が好ましい。

【0074】

【化11】



(式中、R⁴は前述のものと同じであり、R¹⁶は水素原子またはメチル基を示し、R¹⁷は水素原子、R¹⁸は-COOZ(Zは互いに同一でも異なってもよく、水素原子、R⁴、または酸不安定基である)、R⁴、またはハロゲン原子もしくはシアノ基で置換されたフェニル基

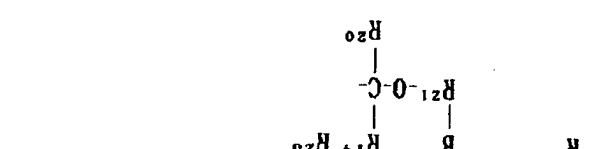


を示す。R¹⁷とR¹⁸は互いに結合して-COOCO-となっていてよい。xは0以上の整数であり、yは正の整数であり、x+y≦5である。a、bは正の数であり、a+b=1である。)

【0075】ここで、酸不安定基とは、酸の存在下に分解してアルカリ可溶性を示す官能基を遊離するものである限り、特に限定されるものではないが、特に、前述の(2a)、(2b)、(2c)又は(2d)で示される基が好ましい。これらの酸不安定基は、単独であっても複数の組み合わせであってもよい。

【0076】また、この高分子化合物は、残りのフェノール性水酸基及び/またはカルボキシ基の一部の水素原子がとれて、その酸素原子が下記一般式(18a)または(18b)で示されるC-O-C基を有する架橋基によって分子内及び/又は分子間で架橋されている。ここで、架橋基は、フェノール性水酸基やカルボキシ基の水素原子を置換することにより分子内及び/または分子間での架橋を形成し、かつ、酸の存在下に分解してアルカリ可溶性を示す官能基を遊離する二価以上の基である限り、特に限定されるものではないが、特に、以下の一般式(18a)または(18b)で示す基が好ましい。架橋基は、下記式(18a)、(18b)のc'の値から明らかなように、2価に限られず、3〜8価の値でもよい。例えば、2価の架橋基としては、下記式(18a')、(18b')、(18b'')で示されるものは、下記式(18a'')、(18b'')で示されるものが挙げられる。

【0077】
【化12】



(式中、R¹⁹、R²⁰は水素原子または炭素数1〜8の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を示す。または、R¹⁹とR²⁰とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR¹⁹、R²⁰は炭素数1〜8の直鎖状または分岐状のアルキル基を示す。R²¹は炭素数1〜10の直鎖状または分岐状のアルキル基、dは0または1〜10の整数である。Aは、c個の炭素数1〜50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基またはヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその酸素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシ基、カルボニル基、またはフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-または-NHCONH-を示す。cは2〜8、c'は1〜7の整数である。)

【0078】架橋が行われていない場合、上記酸不安定

基の導入量は、式(17)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合であることが好ましい。架橋が行われている場合、上記酸不安定基と架橋基との合計量は、式

(17)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合であることが好ましい。架橋により得られた高分子化合物の重量平均分子量は3,000~500,000であることが好ましく、3,000に満たないと製膜性、解像性に劣る場合があり、500,000を越えると解像性に劣る場合がある。

【0079】本発明では、(C)成分として上記一般式(1)のスルホニウム塩を配合するものであるが、必要により上記一般式(1)のスルホニウム塩で酸不安定基、またはアルキル／アリールスルホネートの種類が異なるものも複合して使用しても差し支えない。さらに、必要により、上記一般式(1)のスルホニウム塩以外に(D)成分として他の酸発生剤も配合することができる。(D)成分の酸発生剤としては、公知のものを使用し得る。好ましく用いられるものとしては、例えば下記一般式(19)

【0080】

【化13】



(ただし、式中、 R^{24} は、同種又は異種の芳香族炭化水素基又はアルキル基である。該芳香族炭化水素基としては、置換、非置換のいずれでもよく、例えば、フェニル基、tert-ブトキシフェニル基、tert-ブチルフェニル基、tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル基、tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル基、tert-ブチルジメチルシリルオキシフェニル基、テトラヒドロフランオキシフェニル基、1-エトキシエトキシフェニル基、1-プロポキシエトキシフェニル基、1-tert-ブトキシエトキシフェニル基などが挙げられる。該アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、例えばメチル基、エチル基、シクロヘキシル基、2-オキシシクロヘキシル基などが挙げられる。Mは、スルホニウム又はヨードニウムであり、Yは、p-トルエンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ブタンスルホネート又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキルスルホネートである。rは、2又は3である。)で示される化合物である。

【0081】このような化合物として、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスル

ホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-isopropylカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等のβ-ケトスルホン誘導体；

【0082】ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(isopropylスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(isopropylスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体；ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体；p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体；1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体；

【0083】フタルイミド-イソトリフレート、フタルイミド-イソトリシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イソトリフレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イソトリシ

【0085】なお、上記酸発生剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアルキル誘導体は定波低吸効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことができる。具体的に、下記化合物が好ましく用いられる。

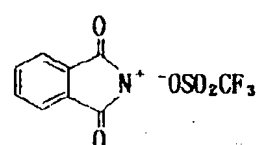
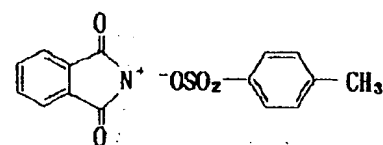
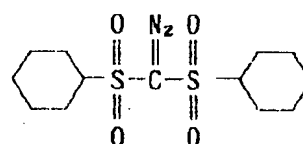
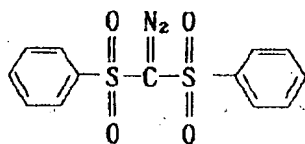
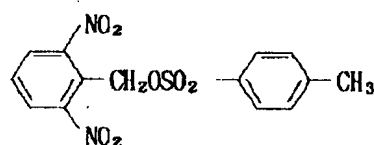
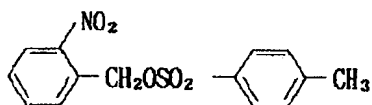
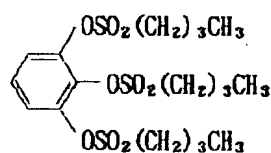
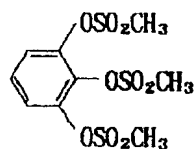
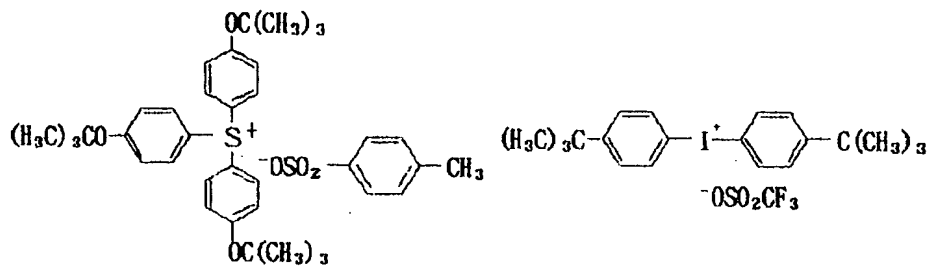
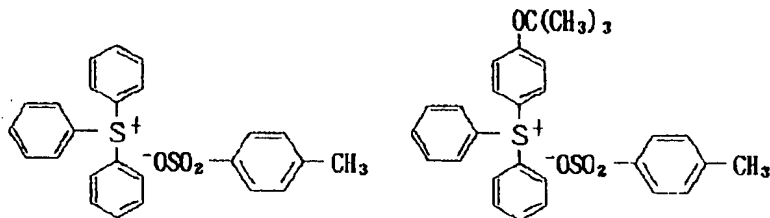
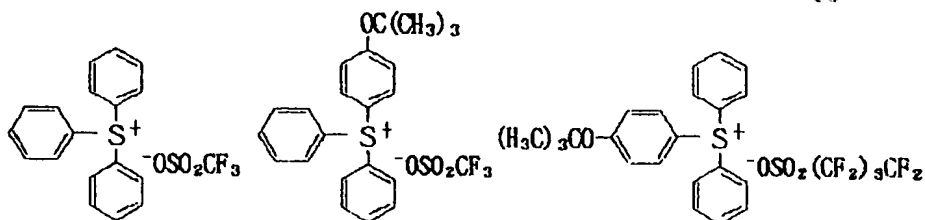
【9800】

は下記化合物が好ましく用いられる。

レート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシ
 ト-イル-n-ブチルホルネート等のイミド-イル-
 アルホネート誘導体等が挙げられる。

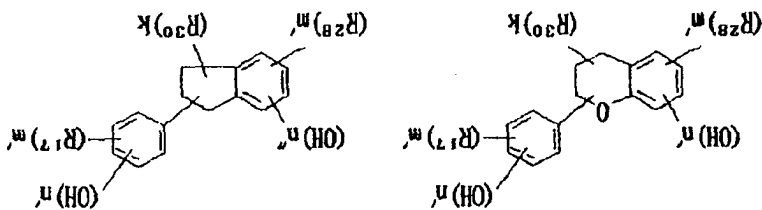
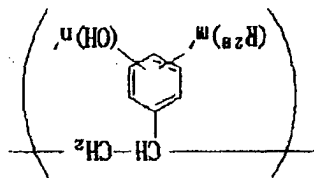
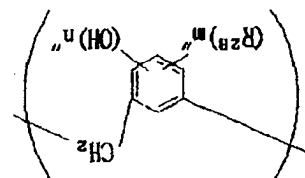
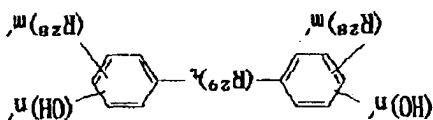
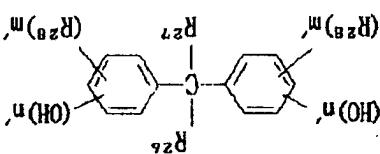
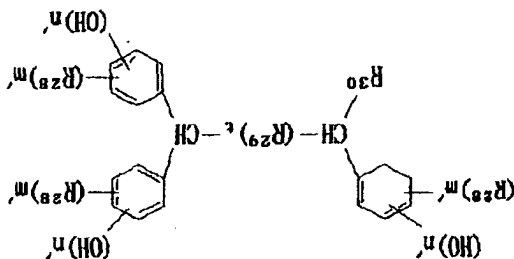
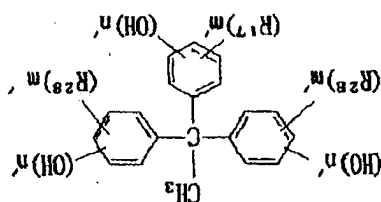
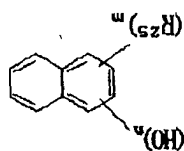
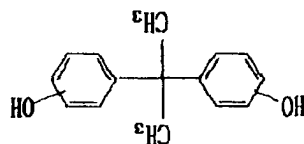
31

32



【0087】更に、(E)成分の溶解制御剤としては、重量平均分子量が100~10,000でかつ分子内に二つ以上のフェノール性および／またはカルボン酸性水酸基を有する化合物の該フェノール性および／またはカルボン酸性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体に

平均して10~100%の割合で置換した化合物を配合したものが好ましい。このような二つ以上のフェノールおよび／またはカルボン酸性水酸基を有する化合物は、低分子量のモノマーまたはポリマーの何れであっても良く、具体的には下記一般式で示されるものが挙げられ



【0089】(但し、式中、R²⁵、R²⁸は、各々、水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基であり、R²⁶、R²⁷は、各々、水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、または、-(R³¹)_t-COOHであり、R²⁹は、各々、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、カルボニル基、カルボニル基、酸素原子又は

は硫黄原子であり、R³⁰は炭素数1～8のアルキル基、アルケニル基、又は各々水酸基で置換されたフェニル基またはナフチル基であり、R³¹は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。また、kは0～3の整数であり、tは0又は1である。m、n、m'、n'、m''、n''はそれぞれm+n=8、m'+n'=5、m''+n''=4を満足し、か

つ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。)

【0090】(E)成分の溶解制御剤における酸不安定基とは、酸の存在下に分解してアルカリ可溶性を示す官能基を遊離するものである限り、特に限定されるものではないが、特に、前述の(2a)、(2b)、(2c)又は(2d)で示される基が好ましい。これらの酸不安定基は、単独であっても複数の組み合わせであってもよい。本発明の二成分系化学増幅型レジスト材料は、

(A)成分の有機溶剤を150~700部(重量部を表す。以下同様。)、特に250~500部、(B)成分のアルカリ可溶性樹脂を70~90部、特に75~85部の割合で配合することが好ましく、三成分系化学増幅ポジ型レジスト材料においては、上記成分に加えて、酸不安定基を有する(E)成分の溶解制御剤を5~40部、特に10~25部配合することが好ましい。

【0091】(C)成分としての上記一般式(1)のスルホニウム塩の配合量は、0.1~15部、特に0.5~8部とすることが好ましく、0.1部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、15部を越えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。また、必要により上記式(1)のスルホニウム塩以外に(D)成分として他の酸発生剤を配合する場合は、(D)成分の酸発生剤の配合を0.1~15部、特に0.5~8部の範囲とすることが好適である。

【0092】上記レジスト材料には、PED安定性のためのカルボン酸誘導体、窒素含有化合物、塗布性を向上させるための界面活性剤、基板からの乱反射を少なくするための吸光性材料などの添加剤を添加することができる。ここで、カルボン酸誘導体としては、例えば、4-ヒドロキシフェニル酢酸、3-ヒドロキシフェニル酢酸、2-ヒドロキシフェニル酢酸、3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(2-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、2,5-ジヒドロキシフェニル酢酸、3,4-ジヒドロキシフェニル酢酸、1,2-フェニレン二酢酸、1,3-フェニレン二酢酸、1,4-フェニレン二酢酸、1,2-フェニレンジオキシ二酢酸、1,4-フェニレンジプロパン酸、安息香酸、4-(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸、4-tert-ブトキシフェニル酢酸、4-(4-ヒドロキシフェニル)酪酸、3,4-ジヒドロキシマンデル酸、4-ヒドロキシマンデル酸等があげられる。本発明のレジスト材料におけるカルボン酸誘導体の配合量は、0.1~15部、特に1~10部とすることが好ましい。

【0093】窒素含有化合物としては、第1級、第2級、第3級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有

する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0094】具体的には、第1級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-ブチルアミン、iso-ブチルアミン、n-ブチルアミン、iso-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示される。第2級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-iso-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-iso-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N,N-ジメチルメチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0095】第3級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-iso-ブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-iso-ブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0096】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。

【0097】芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体(例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、N,N-ジメチルトルイジン等)、ジフェニル(p-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、

含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエリジン、アミノカレパール、

2, 4-キリンジォー、3-イソノールメタノール
 トルエート、トリエタノールミソ、N-エチルジエタ
 ノールミソ、N、N-ジエチルエタノールアミソ、ト
 リイソプロパノールミソ、2, 2'-イミノジエタノ
 ール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパ
 ノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-エト
 ロキシエチル)モルホリン、2-(2-エロキシエチ
 ル)ピリジン、1-(2-エロキシエチル)ピペラジン
 ソ、1-[2-(2-エロキシエトキシ)エチル]ピ
 ペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-エロキシ
 エチル)ピロリジン、1-(2-エロキシエチル)
 マチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエ
 タノール、N-(2-エロキシエチル)ブタノールミ
 ト、N-(2-エロキシエチル)イソニコチンアミト

などが例示される。

【0101】アミ誘導体としては、ホルムアルデヒド、N-ジメチルホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、N-メチルアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシニルイミド、マレイルイミド等が例示される。特にトリエチルアルミン、N,N-ジメチルアニリン、N-メチルピロリドン、ピリジン、キノリン、ニコチン酸、トリエタノールアミン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルアセトアルデヒド、サクシニルイミド等が好ましい。

【0102】なお、上記窒素含有化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中には特に、1,8-ジアザビシクロウンデ

ン、トリエタノールアミン、キノリン、ピペリジンエタノール、トリアチルアミンが好ましく用いられる。本発明のレジスト材料における窒素含有化合物の配合量は、0.05〜4部、特に0.1〜1部とすることが好ましい。

【103】また、界面活性剤としては、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアミノオキサイド、パーフルオロアルキルE〇付加物などが挙げられる。更に、吸光性材料としては、シアリールアルホキシド、シアリールアルホジン、9,10-ジメチルアントラセン、9-アノレノン、9-アントラセンカルボキシ酸、9-アントラセンカルボキシ酸tert-ブチル、9-アントラセンカルボキシ酸ナトリウムなどの使用方法は公知のシリゾナー技術を採用して行うことができるが、特に上記シリゾナ材料は254~193nmの遠紫外光及び電

ビロール誘導体（例えばビロール、 $2H$ -ビロール、 1 -メチルビロール、 2 、 4 -ジメチルビロール、 2 ， 5 -ジメチルビロール、 N -メチルビロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、 4 -メチルイミダゾール、 4 -メチル- 2 -フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フタゼン誘導体、ビロリジン誘導体（例えばビロリジン、 N -メチルビロリジン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、 N -メチルピロリジン等）；

【0098】イミダゾリ誘導体、イミダゾリ誘導体、例えばピリジン、メチルピリジン

ノ、イナルル^リ、フロタル^リ、ヲナル^リ
 ヲ、4-(1-ヲナル^リ)ニ^リ、ヲナル^リ
 リ^リ、トヨナル^リ、トヨナル^リ、
 エナル^リ、3-ナル-2-エナル^リ、
 4-ter-ヲナル^リ、エナル^リ、
 ノ、ヲナル^リ、
 ノ、ヲナル^リ、1-ナル-2-ナル^リ、

4-エロリジン(2-エリジン、1-メチル-4-アブエンル
リジン、2-(1-エチルプロピル)エリジン、アミノ
エリジン、ジメチルアミノエリジン等)、エリダジン誘
導体、エリミジン誘導体、エラジン誘導体、エラニン
誘導体、エラノリジン誘導体、エバリジン誘導体、エペ
ラジン誘導体、モルホリジン誘導体、アブエンル誘導体、
アノテンブール誘導体、1H-アテンダール誘導体、ア
ブトリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3
-キノリノカルボニトリル等)、アノキノリン誘導体、

シリリシ誘導体、キチゾリシ誘導体、キノキサリシ誘導体、フタラジシ誘導体、フリシ誘導体、ゾチリシ誘導体、カルバゾール誘導体、フエナントリジシ誘導体、アクリジシ誘導体、フエナジシ誘導体、1, 10-フエナントロリシ誘導体、アデニシ誘導体、アデノシシ誘導体、グアノシシ誘導体、グアノシシ誘導体、ウリシ誘導体、ウリシ誘導体、1, 8-ジフサビシクロウンデシなど为例示される。

【0099】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボキシ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジニン-2-カルボキシ酸、メトキシアニン）などが例示される。

子線による微細パターンニングに最適である。

【0104】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、各例中の部は、いずれも重量部である。

【0105】合成例1a

p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムの合成

9-クロロメチルアントラセン45.3g(0.20mol)、4-クロロフェノール25.7g(0.20mol)、DMF200gを四つ口フラスコに仕込んで溶解させ、炭酸カリウム41.5g(0.30mol)を加えて、80℃で4時間反応させた。反応液を室温まで放冷し、水300gと酢酸エチル300gを加えて分液し、有機層を水200gによりさらに2度水洗してから溶媒を減圧留去して油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して4-(9-アントラニルメトキシ)クロロベンゼン4.13g(0.17mol)を得た。これと金属マグネシウム4.1g(0.17mol)、THF40gを用いて常法にてグリニャール試薬を調製した。

【0106】次に、ジフェニルスルホキシド13.8g(0.068mol)をTHF52gに溶解させ、氷水浴にて冷却した。これにトリエチルアミン6.88g(0.068mol)を加え、トリメチルシリルクロリド18.4g(0.17mol)を10℃を越えないようにコントロールしながら滴下し、反応温度を0~10℃として反応の熟成を行った。この溶液に、先ほど調整したグリニャール試薬を10℃を越えないようにコントロールしながら滴下した。更に、反応温度を0~10℃として反応の熟成を30分間行った。

【0107】反応液に20%塩化アンモニウム水溶液300gを加えて反応の停止と分液を行った後、有機層にクロロホルム500gを加えた。有機層を水200gを用いて2回水洗した後、溶媒を減圧留去して油状物を得た。この油状物をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル：抽出液、クロロホルム-メタノール)にかけたところ、収量14.4g(0.029mol)、収率42%、純度99%の塩化(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムが単離された。この塩化(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム14.4g(0.029mol)をメタノール150gに溶解し、炭酸鉛5.6g(0.021mol)、p-トルエンスルホン酸3.6g(0.022mol)を加えて50℃に加温した。

【0108】放冷後、沈澱を濾過し溶媒を減圧留去した。得られた残渣にクロロホルム100gを加えて水100gで水洗した後、再び溶媒層を減圧留去し、純度9

7%のp-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムを収量8.2g(0.019mol)、収率28%(二段階)で得た。

【0109】合成例1b

p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムの合成

p-トルエンスルホン酸(4-t-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム20.3g(0.04mol)、p-トルエンスルホン酸一水和物0.76g(0.004mol)をメタノール150gに溶解し、5時間環流させた。反応液を放冷後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をジエチルエーテル30gで4回洗浄し、再び減圧留去したところp-トルエンスルホン酸(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホニウムが吸湿性のあるガラス状個体として得られた。収量17.2g(0.038mol)、収率95.6%であった。

【0110】得られたp-トルエンスルホン酸(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホニウムのうち9.01g(0.02mol)と、9-クロロメチルアントラセン4.53g(0.02mol)、DMF22gを四つ口フラスコに仕込んで溶解させ、炭酸カリウム4.15g(0.03mol)を加えて、80℃で2時間反応させた。反応液を室温まで放冷し、沈澱物を濾過した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣を塩化メチレン205gに溶解し、水150gにより2度水洗してから再び溶媒を留去して油状物を得た。

【0111】これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、ジエチルエーテルにより結晶化させ、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム10.2g(0.016mol)を得た。収率は76.2%(二段階)であった。得られたp-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外スペクトル(IR)、元素分析値及び紫外吸収スペクトル(UV)の結果を以下に示す。

【0112】

¹H-NMR: (CDCl₃, σ, ppm)

(a) 2.20 一重項 3H;
(b) 5.94 二重項 2H;
(c) 7.02 二重項 2H;
(d) 7.29 二重項 2H;
(e) 7.35~7.74 多重項 14H;
(f) 7.80~7.88 多重項 4H;
(g) 8.00 二重項 2H;
(h) 8.14 二重項 2H;
(i) 8.50 一重項 1H;

【0113】IR: (cm⁻¹) 3084, 3056, 2918, 2918, 1623, 1587, 1525,

ニル) アルホニウムの合成

合成例1aにおいて、ジフェニルアルホキシドの代わり
にビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)
アルホキシドを用いた他は、合成例1aと同様にして反
応を行ったところ、p-トルエンスルホン酸(4-(9-ア
ントラニルメトキシ)フェニル)ジ(3,4-ジ(1-ブ
トキシ)フェニル)アルホニウムが、純度99%、収率
30%で得られた。

【0118】合成例5

p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメト
キシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルオキ
シフェニル)アルホニウムの合成

合成例1aにおいて、ジフェニルアルホキシドの代わり
にビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)
アルホキシドを用いた他は、合成例1aと同様にして反
応を行ったところ、p-トルエンスルホン酸(4-(9-
アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブ
トキシカルボニルオキシフェニル)アルホニウムが、純
度99%、収率38%で得られた。

【0119】合成例6

p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメト
キシ)フェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフ
エニル)アルホニウムの合成

合成例1aにおいて、ジフェニルアルホキシドの代わり
にビス(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)アル
ホキシドを用いた他は、合成例1aと同様にして反応を
行ったところ、p-トルエンスルホン酸(4-(9-ア
ントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-(1-エトキ
シ)エトキシフェニル)アルホニウムが、純度98%、
収率38%で得られた。

【0120】合成例7

p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメト
キシ)フェニル)ジ(4-ブトキシプロピルオキシ
フェニル)アルホニウムの合成

合成例1aにおいて、ジフェニルアルホキシドの代わり
にビス(4-ブトキシプロピルオキシフェニル)アル
ホキシドを用いた他は、合成例1aと同様にして反応
を行ったところ、p-トルエンスルホン酸(4-(9-
アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-ブトキシ
プロピルオキシフェニル)アルホニウムが、純度98
%, 収率22%で得られた。

【0121】合成例8

p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメト
キシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニ
ルメトキシフェニル)アルホニウムの合成

合成例1aにおいて、ジフェニルアルホキシドの代わり
にビス(4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフ
エニル)アルホキシドを用いた他は、合成例1aと同様
にして反応を行ったところ、p-トルエンスルホン酸
(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4

1493, 1473, 1446, 1413, 1382,
1307, 1255, 1201, 1119, 1066,
1034, 1012, 978, 893, 876, 81
6, 737, 679, 600, 569, 528, 49
8, 465, ;

元素分析値: (%) C40H32O4S2;

理論値 C: 75.0 H: 5.0;

分析値 C: 74.9 H: 5.0

【0114】合成例2

p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメト
キシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシフェニル)アル

ホニウムの合成

合成例1aにおいて、ジフェニルアルホキシドの代わり
にビス(4-tert-ブトキシ)フェニルアルホキシドを用
いた他は、合成例1aと同様にして反応を行ったとこ

ろ、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニル
メトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシフェニル)
アルホニウムが純度99%、収率32%で得られた。得
られたp-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニ
ルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシフェニ
ル)アルホニウムの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、
赤外スペクトル(IR)、元素分析値及び紫外吸収ス
ペクトル(UV)の結果を以下に示す。

【0115】

(a) 1.42 一重項 18H;

(b) 2.20 一重項 3H;

(c) 5.94 二重項 2H;

(d) 7.02 二重項 2H;

(e) 7.29 二重項 2H;

(f) 7.35~7.74

多重項 12H; 多重項 4H;

(g) 7.80~7.88

(h) 8.00 二重項 2H;

(i) 8.14 二重項 2H;

(j) 8.50 一重項 1H;

元素分析値: (%) C48H48O6S2;

理論値 C: 73.4 H: 6.2;

分析値 C: 73.1 H: 6.0

【0116】合成例3

p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメト
キシ)フェニル)ジ(3-tert-ブトキシフェニル)アル

ホニウムの合成

合成例1aにおいて、ジフェニルアルホキシドの代わり
にビス(3-tert-ブトキシ)フェニルアルホキシドを用
いた他は、合成例1aと同様にして反応を行ったとこ

ろ、p-トルエンスルホン酸(3-(9-アントラニル
メトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシフェニル)
アルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

【0117】合成例4

p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメト
キシ)フェニル)ジ(3,4-ジ(1-ブトキシ)フェ

tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル) スルホニウムが、純度 99%、収率 41% で得られた。

【0122】合成例 9～16

合成例 1a、合成例 2～6 のグリニャール試薬の代わりに 9-フェナントレニルメトキシフェニルグリニャールを用いる以外は、合成例 1a、合成例 2～6 と同様にして反応を行ったところ、対応するスルホネートが以下のように得られた。

【0123】合成例 9

p-トルエンスルホン酸 (4-(9-フェナントレニルメトキシ) フェニル) ジフェニルスルホニウムが、純度 98%、収率 35% で得られた。

【0124】合成例 10

p-トルエンスルホン酸 (4-(9-フェナントレニルメトキシ) フェニル) ジ (4-tert-ブトキシフェニル) スルホニウムが、純度 98%、収率 31% で得られた。

【0125】合成例 11

p-トルエンスルホン酸 (4-(9-フェナントレニルメトキシ) フェニル) ジ (3-tert-ブトキシフェニル) スルホニウムが、純度 99%、収率 34% で得られた。

【0126】合成例 12

p-トルエンスルホン酸 (4-(9-フェナントレニルメトキシ) フェニル) ジ (3, 4-ジ (tert-ブトキシ) フェニル) スルホニウムが、純度 98%、収率 39% で得られた。

【0127】合成例 13

p-トルエンスルホン酸 (4-(9-フェナントレニルメトキシ) フェニル) ジ (4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) スルホニウムが、純度 99%、収率 32% で得られた。

【0128】合成例 14

p-トルエンスルホン酸 (4-(9-フェナントレニルメトキシ) フェニル) ジ (4-(1-エトキシ) エトキシフェニル) スルホニウムが、純度 98%、収率 32% で得られた。

【0129】合成例 15

p-トルエンスルホン酸 (4-(9-フェナントレニルメトキシ) フェニル) ジ (4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル) スルホニウムが、純度 98%、収率 26% で得られた。

【0130】合成例 16

p-トルエンスルホン酸 (4-(9-フェナントレニルメトキシ) フェニル) ジ (4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル) スルホニウムが、純度 98%、収率 35% で得られた。

【0131】合成例 17～24

合成例 1a、合成例 2～8 のグリニャール試薬の代わりに 2-(1-アントラニル-1-エトキシ) フェニルグリニャールを用いる以外は合成例 1a、合成例 2～6 と同様にして反応を行ったところ、対応するスルホネート

が以下のように得られた。

【0132】合成例 17

p-トルエンスルホン酸 (1-アントラニル-1-エトキシ) フェニル) ジフェニルスルホニウムが、純度 98%、収率 28% で得られた。

【0133】合成例 18

p-トルエンスルホン酸 (2-(1-アントラニル-1-エトキシ) フェニル) ジ (4-tert-ブトキシフェニル) スルホニウムが、純度 98%、収率 30% で得られた。

【0134】合成例 19

p-トルエンスルホン酸 (2-(1-アントラニル-1-エトキシ) フェニル) ジ (3-tert-ブトキシフェニル) スルホニウムが、純度 99%、収率 31% で得られた。

【0135】合成例 20

p-トルエンスルホン酸 (2-(1-アントラニル-1-エトキシ) フェニル) ジ (3, 4-ジ (tert-ブトキシ) フェニル) スルホニウムが、純度 98%、収率 36% で得られた。

【0136】合成例 21

p-トルエンスルホン酸 (2-(1-アントラニル-1-エトキシ) フェニル) ジ (4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) スルホニウムが、純度 99%、収率 30% で得られた。

【0137】合成例 22

p-トルエンスルホン酸 (2-(1-アントラニル-1-エトキシ) フェニル) ジ (4-(1-エトキシ) エトキシフェニル) スルホニウムが、純度 98%、収率 30% で得られた。

【0138】合成例 23

p-トルエンスルホン酸 (2-(1-アントラニル-1-エトキシ) フェニル) ジ (4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル) スルホニウムが、純度 98%、収率 25% で得られた。

【0139】合成例 24

p-トルエンスルホン酸 (2-(1-アントラニル-1-エトキシ) フェニル) ジ (4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル) スルホニウムが、純度 98%、収率 29% で得られた。

【0140】合成例 25～32

合成例 1a、合成例 2～6 のグリニャール試薬の代わりに 2-(9-フェナントレニル) エトキシメトキシフェニルグリニャールを用いる以外は、合成例 1a、合成例 2～6 と同様にして反応を行ったところ、対応するスルホネートが以下のように得られた。

【0141】合成例 25

p-トルエンスルホン酸 (2-(9-フェナントレニル) エトキシメトキシフェニル) ジフェニルスルホニウムが、純度 98%、収率 29% で得られた。

コに仕込み、溶解させた後、冷却した。これを0℃に保ちつつ、前述の塩化9-アプトラニル3.6gをジクロロメタン20gに溶解したもの滴下した。一時間後、水64.1gを投入し、有機層をジクロロメタン20.3gで抽出し減圧蒸留した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、p-トルエンスルホン酸(4- (9-アプトラニルカルボキシ)フェニル)ジフェニルエニル(0.0018mol)を得た。純度は98%で、収率は10%であった。

【0150】合成例34
p-トルエンスルホン酸(4- (9-アプトラニルメチルカルボキシ)フェニル)ジフェニルエニル(0.0018mol)とジクロロメタン23g及びピリジン4.03g(0.051mol)を四つ口フラス

コに仕込み、溶解させた後、冷却した。これを0℃に保ちつつ、前述の塩化9-アプトラニル3.6gをジクロロメタン20gに溶解したもの滴下した。一時間後、水64.1gを投入し、有機層をジクロロメタン20.3gで抽出し減圧蒸留した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、p-トルエンスルホン酸(4- (9-アプトラニルメチルカルボキシ)フェニル)ジフェニルエニル(0.0018mol)を得た。純度は98%で、収率は10%であった。

【0151】合成例35～6.8
合成例1a、合成例2～18のp-トルエンスルホン酸の代わりにトリフルオロメタンスルホン酸を用いる以外は合成例1a、合成例2～18と同様にして反応を行ったところ、対応するスルホネートが以下のように得られた。

【0152】合成例35
トリフルオロメタンスルホン酸(4- (9-アプトラニルメチル)フェニル)ジフェニルエニル(0.0018mol)とジクロロメタン23g及びピリジン4.03g(0.051mol)を四つ口フラス

【0153】合成例36
トリフルオロメタンスルホン酸(4- (9-アプトラニルメチル)フェニル)ジ(3,4-ジ(1-エトキシ)フェニル)スルホネートが以下のように得られた。

【0154】合成例37
トリフルオロメタンスルホン酸(4- (9-アプトラニルメチル)フェニル)ジ(3,4-ジ(1-エトキシ)フェニル)スルホネートが以下のように得られた。

【0155】合成例38
トリフルオロメタンスルホン酸(4- (9-アプトラニルメチル)フェニル)ジ(3,4-ジ(1-エトキシ)フェニル)スルホネートが以下のように得られた。

【0156】合成例39
トリフルオロメタンスルホン酸(4- (9-アプトラニルメチル)フェニル)ジ(3,4-ジ(1-エトキシ)フェニル)スルホネートが以下のように得られた。

【0142】合成例26
p-トルエンスルホン酸(2- (9-アプトラニルメチル)フェニル)スルホネートが以下のように得られた。

【0143】合成例27
p-トルエンスルホン酸(2- (9-アプトラニルメチル)フェニル)スルホネートが以下のように得られた。

【0144】合成例28
p-トルエンスルホン酸(2- (9-アプトラニルメチル)フェニル)スルホネートが以下のように得られた。

【0145】合成例29
p-トルエンスルホン酸(2- (9-アプトラニルメチル)フェニル)スルホネートが以下のように得られた。

【0146】合成例30
p-トルエンスルホン酸(2- (9-アプトラニルメチル)フェニル)スルホネートが以下のように得られた。

【0147】合成例31
p-トルエンスルホン酸(2- (9-アプトラニルメチル)フェニル)スルホネートが以下のように得られた。

【0148】合成例32
p-トルエンスルホン酸(2- (9-アプトラニルメチル)フェニル)スルホネートが以下のように得られた。

【0149】合成例33
p-トルエンスルホン酸(4- (9-アプトラニルメチル)フェニル)スルホネートが以下のように得られた。

【0150】合成例34
p-トルエンスルホン酸(4- (9-アプトラニルメチル)フェニル)スルホネートが以下のように得られた。

【0157】合成例40

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホニウムが、純度97%、収率37%で得られた。

【0158】合成例41

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率25%で得られた。

【0159】合成例42

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率26%で得られた。

【0160】合成例43

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度99%、収率29%で得られた。

【0161】合成例44

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率36%で得られた。

【0162】合成例45

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(3-t-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率29%で得られた。

【0163】合成例46

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(3,4-ジ(t-ブトキシ)フェニル)スルホニウムが、純度98%、収率24%で得られた。

【0164】合成例47

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率31%で得られた。

【0165】合成例48

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率30%で得られた。

【0166】合成例49

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率28%で得られた。

【0167】合成例50

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率34%で得られた。

【0168】合成例51

トリフルオロメタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度98%、収率28%で得られた。

【0169】合成例52

10 トリフルオロメタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率30%で得られた。

【0170】合成例53

トリフルオロメタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(3-t-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

【0171】合成例54

20 トリフルオロメタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(3,4-ジ(t-ブトキシ)フェニル)スルホニウムが、純度98%、収率36%で得られた。

【0172】合成例55

トリフルオロメタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率30%で得られた。

【0173】合成例56

30 トリフルオロメタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率30%で得られた。

【0174】合成例57

トリフルオロメタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率33%で得られた。

【0175】合成例58

40 トリフルオロメタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

【0176】合成例59

トリフルオロメタンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度98%、収率29%で得られた。

【0177】合成例60

50 トリフルオロメタンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-t-ブト

【0188】合成例70

ノナフルオロタタニルホン酸(4-(9-アゾラニルメトキシ)フエニル)ジ(4-tert-ブトキシフエニル)アルホニウムが、純度98%、収率39%で得られた。

【0189】合成例71

ノナフルオロタタニルホン酸(4-(9-アゾラニルメトキシ)フエニル)ジ(3-tert-ブトキシフエニル)アルホニウムが、純度99%、収率30%で得られた。

【0190】合成例72

ノナフルオロタタニルホン酸(4-(9-アゾラニルメトキシ)フエニル)ジ(3,4-ジ(tert-ブトキシ)フエニル)アルホニウムが、純度98%、収率36%で得られた。

【0191】合成例73

ノナフルオロタタニルホン酸(4-(9-アゾラニルメトキシ)フエニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフエニル)アルホニウムが、純度99%、収率37%で得られた。

【0192】合成例74

ノナフルオロタタニルホン酸(4-(9-アゾラニルメトキシ)フエニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフエニル)アルホニウムが、純度97%、収率37%で得られた。

【0193】合成例75

ノナフルオロタタニルホン酸(4-(9-アゾラニルメトキシ)フエニル)ジ(4-チトラヒドロピラニルメトキシ)フエニル)アルホニウムが、純度98%、収率25%で得られた。

【0194】合成例76

ノナフルオロタタニルホン酸(4-(9-アゾラニルメトキシ)フエニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフエニル)アルホニウムが、純度98%、収率26%で得られた。

【0195】合成例77

ノナフルオロタタニルホン酸(4-(9-アゾラニルメトキシ)フエニル)ジフエニル)アルホニウムが、純度99%、収率29%で得られた。

【0196】合成例78

ノナフルオロタタニルホン酸(4-(9-アゾラニルメトキシ)フエニル)ジ(4-tert-ブトキシフエニル)アルホニウムが、純度98%、収率36%で得られた。

【0197】合成例79

ノナフルオロタタニルホン酸(4-(9-アゾラニルメトキシ)フエニル)ジ(3-tert-ブトキシフエニル)アルホニウムが、純度99%、収率29%で得られた。

【0198】合成例80

キシフエニル)アルホニウムが、純度98%、収率32%

【0178】合成例61

トリフルオロメタニルホン酸(2-(9-アゾラニル)エトキシメトキシフエニル)ジ(3-tert-ブトキシフエニル)アルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

【0179】合成例62

トリフルオロメタニルホン酸(2-(9-アゾラニル)エトキシメトキシフエニル)ジ(3,4-ジ(tert-ブトキシ)フエニル)アルホニウムが、純度98%、収率33%で得られた。

【0180】合成例63

トリフルオロメタニルホン酸(2-(9-アゾラニル)エトキシメトキシフエニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフエニル)アルホニウムが、純度99%、収率32%で得られた。

【0181】合成例64

トリフルオロメタニルホン酸(2-(9-アゾラニル)エトキシメトキシフエニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフエニル)アルホニウムが、純度98%、収率35%で得られた。

【0182】合成例65

トリフルオロメタニルホン酸(2-(9-アゾラニル)エトキシメトキシフエニル)ジ(4-チトラヒドロピラニルオキシフエニル)アルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

【0183】合成例66

トリフルオロメタニルホン酸(2-(9-アゾラニル)エトキシメトキシフエニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフエニル)アルホニウムが、純度98%、収率35%で得られた。

【0184】合成例67

トリフルオロメタニルホン酸(4-(9-アゾラニルメチルカルボニルオキシ)フエニル)ジフエニル)アルホニウムが、純度99%、収率9%で得られた。

【0186】合成例69~102

合成例1a、合成例2~18のp-トルエニルホン酸の代わりにノナフルオロメタニルホン酸を用いる以外は合成例1a、合成例2~18と同様にして反応を行なったところ、対応するアルホネートが以下に得られた。

【0187】合成例69

ノナフルオロメタニルホン酸(4-(9-アゾラニルメトキシ)フエニル)ジフエニル)アルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

ノナフルオロブタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(3,4-ジ(tert-ブトキシ)フェニル)スルホニウムが、純度98%、収率24%で得られた。

【0199】合成例81

ノナフルオロブタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率31%で得られた。

【0200】合成例82

ノナフルオロブタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率30%で得られた。

【0201】合成例83

ノナフルオロブタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率28%で得られた。

【0202】合成例84

ノナフルオロブタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率34%で得られた。

【0203】合成例85

ノナフルオロブタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度98%、収率28%で得られた。

【0204】合成例86

ノナフルオロブタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率30%で得られた。

【0205】合成例87

ノナフルオロブタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

【0206】合成例88

ノナフルオロブタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(3,4-ジ(tert-ブトキシ)フェニル)スルホニウムが、純度98%、収率36%で得られる。

【0207】合成例89

ノナフルオロブタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率30%で得られた。

【0208】合成例90

ノナフルオロブタンスルホン酸(2-(1-アントラニ

ル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率30%で得られた。

【0209】合成例91

ノナフルオロブタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率31%で得られた。

【0210】合成例92

10 ノナフルオロブタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率34%で得られた。

【0211】合成例93

ノナフルオロブタンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度98%、収率29%で得られた。

【0212】合成例94

20 ノナフルオロブタンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率32%で得られた。

【0213】合成例95

ノナフルオロブタンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

【0214】合成例96

30 ノナフルオロブタンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(3,4-ジ(tert-ブトキシ)フェニル)スルホニウムが、純度98%、収率33%で得られた。

【0215】合成例97

ノナフルオロブタンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率32%で得られた。

【0216】合成例98

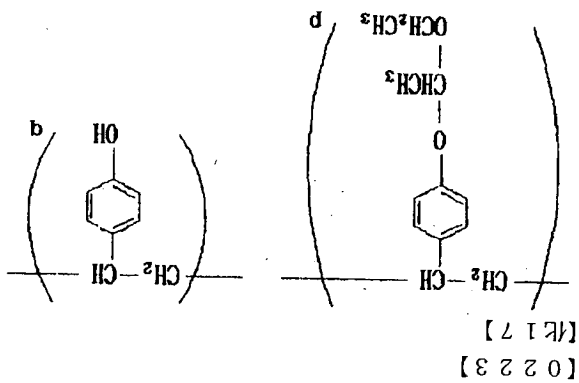
40 ノナフルオロブタンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率35%で得られた。

【0217】合成例99

ノナフルオロブタンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

【0218】合成例100

50 ノナフルオロブタンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-tert-



[0224] [化18]

10

−アトキシカルボニルメチルエニル)スルホニウムが、純度98%、収率35%で得られた。

[0219] 合成例101

ノナフルオロタンスルホン酸(4−(9−アトニルメチルカルボニルオキシ)フエニル)ジエニル

ホニウムが、純度98%、収率13%で得られた。

[0220] 合成例102

ノナフルオロタンスルホン酸(4−(9−アトニルメチルカルボニルオキシ)フエニル)ジエニル

スルホニウムが、純度99%、収率9%で得られた。

[0221] 実施例1〜20、比較例1〜7

表1及び表2に示すように下記式(Polym. 1)〜

(Polym. 5)で示される、水酸基の水素原子を部

分的に保護・架橋したポリクロキシルと、下記

式(PAG. 1)〜(PAG. 6)で示されるオニウム

塩または(PAG. 7)〜(PAG. 8)で示されるジ

アゾメタンから選ばれる酸発生剤と、下記式(DRI. 1)

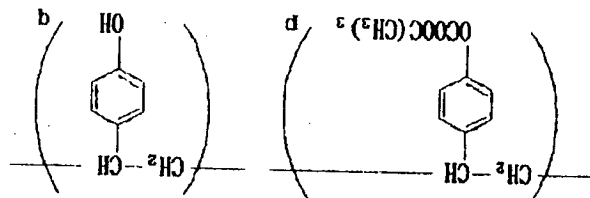
(1)で示される2, 2−ビス(4−tert−アトキシ

カルボニルオキシエニル)プロパンの溶解制御剤を溶

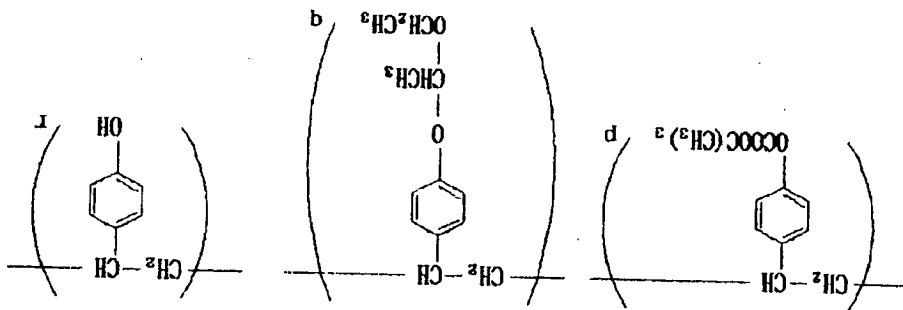
剤に溶解し、表1及び表2に示す各種組成のレジスト組

[0222]

[化16]



30

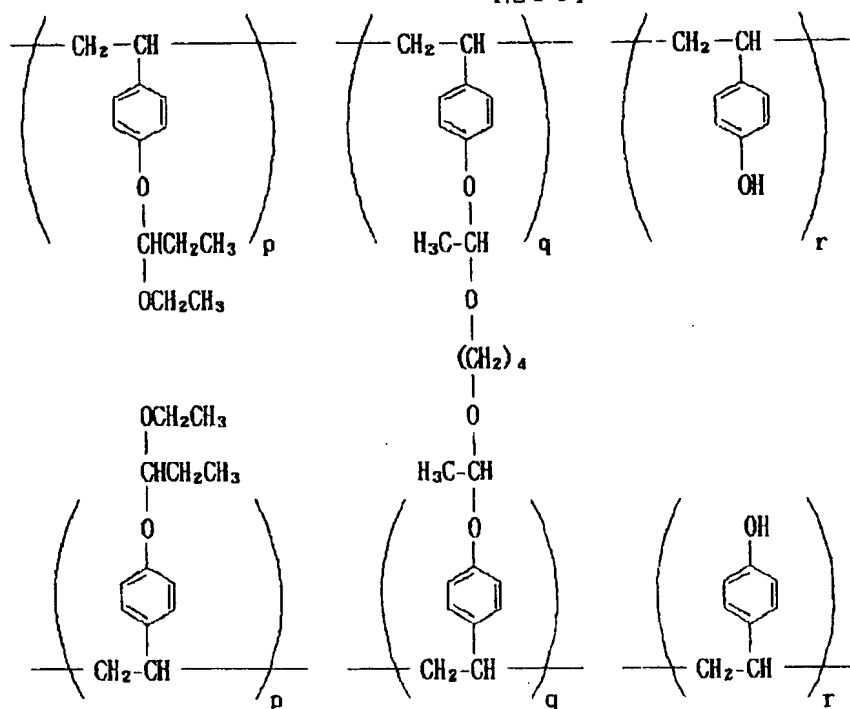


55

56

【0225】

【化19】



Polym. 4

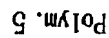
$$p/(p+q+r)=0.25$$

$$q/(p+q+r)=0.04$$

重量平均分子量26000

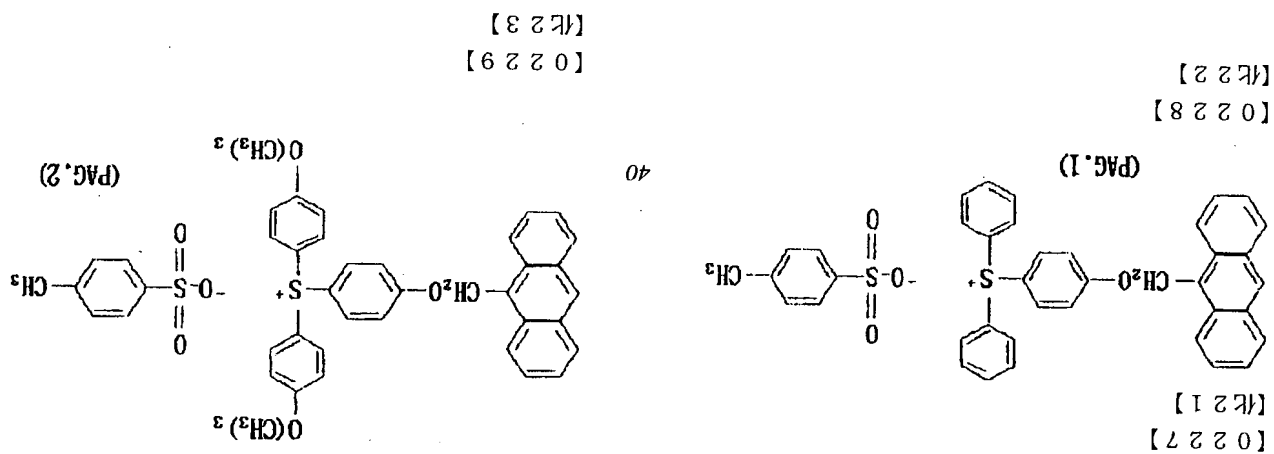
【0226】

【化20】



$$10.0 = (s+r+q+p)/r$$

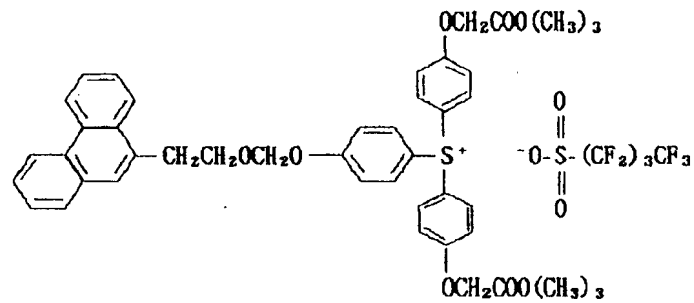
00082書士子均本書專



【0 2 3 0】

Cc1ccc(cc1)OC(=O)Cc2ccc(cc2)C(=O)Cc3ccc(cc3)C4=CC=CC=C4C5=CC=CC=C5C6=CC=CC=C6C7=CC=CC=C7C8=CC=CC=C8C9=CC=CC=C9C10=CC=CC=C10C11=CC=CC=C11C12=CC=CC=C12C13=CC=CC=C13C14=CC=CC=C14C15=CC=CC=C15C16=CC=CC=C16C17=CC=CC=C17C18=CC=CC=C18C19=CC=CC=C19C20=CC=CC=C20C21=CC=CC=C21C22=CC=CC=C22C23=CC=CC=C23C24=CC=CC=C24C25=CC=CC=C25C26=CC=CC=C26C27=CC=CC=C27C28=CC=CC=C28C29=CC=CC=C29C30=CC=CC=C30C31=CC=CC=C31C32=CC=CC=C32C33=CC=CC=C33C34=CC=CC=C34C35=CC=CC=C35C36=CC=CC=C36C37=CC=CC=C37C38=CC=CC=C38C39=CC=CC=C39C40=CC=CC=C40C41=CC=CC=C41C42=CC=CC=C42C43=CC=CC=C43C44=CC=CC=C44C45=CC=CC=C45C46=CC=CC=C46C47=CC=CC=C47C48=CC=CC=C48C49=CC=CC=C49C50=CC=CC=C50C51=CC=CC=C51C52=CC=CC=C52C53=CC=CC=C53C54=CC=CC=C54C55=CC=CC=C55C56=CC=CC=C56C57=CC=CC=C57C58=CC=CC=C58C59=CC=CC=C59C60=CC=CC=C60C61=CC=CC=C61C62=CC=CC=C62C63=CC=CC=C63C64=CC=CC=C64C65=CC=CC=C65C66=CC=CC=C66C67=CC=CC=C67C68=CC=CC=C68C69=CC=CC=C69C70=CC=CC=C70C71=CC=CC=C71C72=CC=CC=C72C73=CC=CC=C73C74=CC=CC=C74C75=CC=CC=C75C76=CC=CC=C76C77=CC=CC=C77C78=CC=CC=C78C79=CC=CC=C79C80=CC=CC=C80C81=CC=CC=C81C82=CC=CC=C82C83=CC=CC=C83C84=CC=CC=C84C85=CC=CC=C85C86=CC=CC=C86C87=CC=CC=C87C88=CC=CC=C88C89=CC=CC=C89C90=CC=CC=C90C91=CC=CC=C91C92=CC=CC=C92C93=CC=CC=C93C94=CC=CC=C94C95=CC=CC=C95C96=CC=CC=C96C97=CC=CC=C97C98=CC=CC=C98C99=CC=CC=C99C100=CC=CC=C100C101=CC=CC=C101C102=CC=CC=C102C103=CC=CC=C103C104=CC=CC=C104C105=CC=CC=C105C106=CC=CC=C106C107=CC=CC=C107C108=CC=CC=C108C109=CC=CC=C109C110=CC=CC=C110C111=CC=CC=C111C112=CC=CC=C112C113=CC=CC=C113C114=CC=CC=C114C115=CC=CC=C115C116=CC=CC=C116C117=CC=CC=C117C118=CC=CC=C118C119=CC=CC=C119C120=CC=CC=C120C121=CC=CC=C121C122=CC=CC=C122C123=CC=CC=C123C124=CC=CC=C124C125=CC=CC=C125C126=CC=CC=C126C127=CC=CC=C127C128=CC=CC=C128C129=CC=CC=C129C130=CC=CC=C130C131=CC=CC=C131C132=CC=CC=C132C133=CC=CC=C133C134=CC=CC=C134C135=CC=CC=C135C136=CC=CC=C136C137=CC=CC=C137C138=CC=CC=C138C139=CC=CC=C139C140=CC=CC=C140C141=CC=CC=C141C142=CC=CC=C142C143=CC=CC=C143C144=CC=CC=C144C145=CC=CC=C145C146=CC=CC=C146C147=CC=CC=C147C148=CC=CC=C148C149=CC=CC=C149C150=CC=CC=C150C151=CC=CC=C151C152=CC=CC=C152C153=CC=CC=C153C154=CC=CC=C154C155=CC=CC=C155C156=CC=CC=C156C157=CC=CC=C157C158=CC=CC=C158C159=CC=CC=C159C160=CC=CC=C160C161=CC=CC=C161C162=CC=CC=C162C163=CC=CC=C163C164=CC=CC=C164C165=CC=CC=C165C166=CC=CC=C166C167=CC=CC=C167C168=CC=CC=C168C169=CC=CC=C169C170=CC=CC=C170C171=CC=CC=C171C172=CC=CC=C172C173=CC=CC=C173C174=CC=CC=C174C175=CC=CC=C175C176=CC=CC=C176C177=CC=CC=C177C178=CC=CC=C178C179=CC=CC=C179C180=CC=CC=C180C181=CC=CC=C181C182=CC=CC=C182C183=CC=CC=C183C184=CC=CC=C184C185=CC=CC=C185C186=CC=CC=C186C187=CC=CC=C187C188=CC=CC=C188C189=CC=CC=C189C190=CC=CC=C190C191=CC=CC=C191C192=CC=CC=C192C193=CC=CC=C193C194=CC=CC=C194C195=CC=CC=C195C196=CC=CC=C196C197=CC=CC=C197C198=CC=CC=C198C199=CC=CC=C199C200=CC=CC=C200C201=CC=CC=C201C202=CC=CC=C202C203=CC=CC=C203C204=CC=CC=C204C205=CC=CC=C205C206=CC=CC=C206C207=CC=CC=C207C208=CC=CC=C208C209=CC=CC=C209C210=CC=CC=C210C211=CC=CC=C211C212=CC=CC=C212C213=CC=CC=C213C214=CC=CC=C214C215=CC=CC=C215C216=CC=CC=C216C217=CC=CC=C217C218=CC=CC=C218C219=CC=CC=C219C220=CC=CC=C220C221=CC=CC=C221C222=CC=CC=C222C223=CC=CC=C223C224=CC=CC=C224C225=CC=CC=C225C226=CC=CC=C226C227=CC=CC=C227C228=CC=CC=C228C229=CC=CC=C229C230=CC=CC=C230C231=CC=CC=C231C232=CC=CC=C232C233=CC=CC=C233C234=CC=CC=C234C235=CC=CC=C235C236=CC=CC=C236C237=CC=CC=C237C238=CC=CC=C238C239=CC=CC=C239C240=CC=CC=C240C241=CC=CC=C241C242=CC=CC=C242C243=CC=CC=C243C244=CC=CC=C244C245=CC=CC=C245C246=CC=CC=C246C247=CC=CC=C247C248=CC=CC=C248C249=CC=CC=C249C250=CC=CC=C250C251=CC=CC=C251C252=CC=CC=C252C253=CC=CC=C253C254=CC=CC=C254C255=CC=CC=C255C256=CC=CC=C256C257=CC=CC=C257C258=CC=CC=C258C259=CC=CC=C259C260=CC=CC=C260C261=CC=CC=C261C262=CC=CC=C262C263=CC=CC=C263C264=CC=CC=C264C265=CC=CC=C265C266=CC=CC=C266C267=CC=CC=C267C268=CC=CC=C268C269=CC=CC=C269C270=CC=CC=C270C271=CC=CC=C271C272=CC=CC=C272C273=CC=CC=C273C274=CC=CC=C274C275=CC=CC=C275C276=CC=CC=C276C277=CC=CC=C277C278=CC=CC=C278C279=CC=CC=C279C280=CC=CC=C280C281=CC=CC=C281C282=CC=CC=C282C283=CC=CC=C283C284=CC=CC=C284C285=CC=CC=C285C286=CC=CC=C286C287=CC=CC=C287C288=CC=CC=C288C289=CC=CC=C289C290=CC=CC=C290C291=CC=CC=C291C292=CC=CC=C292C293=CC=CC=C293C294=CC=CC=C294C295=CC=CC=C295C296=CC=CC=C296C297=CC=CC=C297C298=CC=CC=C298C299=CC=CC=C299C300=CC=CC=C300C301=CC=CC=C301C302=CC=CC=C302C303=CC=CC=C303C304=CC=CC=C304C305=CC=CC=C305C306=CC=CC=C306C307=CC=CC=C307C308=CC=CC=C308C309=CC=CC=C309C310=CC=CC=C310C311=CC=CC=C311C312=CC=CC=C312C313=CC=CC=C313C314=CC=CC=C314C315=CC=CC=C315C316=CC=CC=C316C317=CC=CC=C317C318=CC=CC=C318C319=CC=CC=C319C320=CC=CC=C320C321=CC=CC=C321C322=CC=CC=C322C323=CC=CC=C323C324=CC=CC=C324C325=CC=CC=C325C326=CC=CC=C326C327=CC=CC=C327C328=CC=CC=C328C329=CC=CC=C329C330=CC=CC=C330C331=CC=CC=C331C332=CC=CC=C332C333=CC=CC=C333C334=CC=CC=C334C335=CC=CC=C335C336=CC=CC=C336C337=CC=CC=C337C338=CC=CC=C338C339=CC=CC=C339C340=CC=CC=C340C341=CC=CC=C341C342=CC=CC=C342C343=CC=CC=C343C344=CC=CC=C344C345=CC=CC=C345C346=CC=CC=C346C347=CC=CC=C347C348=CC=CC=C348C349=CC=CC=C349C350=CC=CC=C350C351=CC=CC=C351C352=CC=CC=C352C353=CC=CC=C353C354=CC=CC=C354C355=CC=CC=C355C356=CC=CC=C356C357=CC=CC=C357C358=CC=CC=C358C359=CC=CC=C

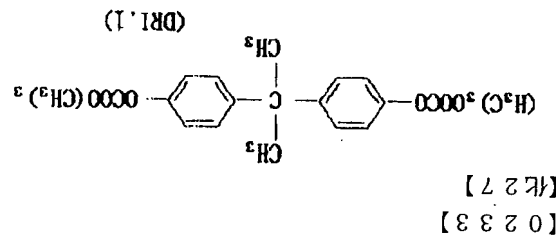
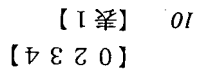
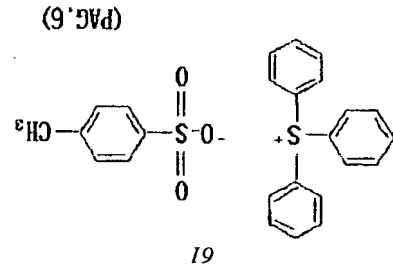
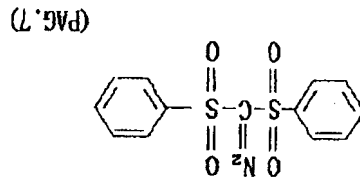
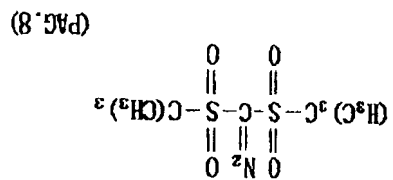
(PAG. 4)



(PAG.5)

【0 2 3 2】

【化 2 6】



() : 組成比, 単位: 重量部

実施例	レジスト材料						感度 (mJ/ cm ²)	解像 度 (μm)	パター ン 形状
	アルカリ 可溶性樹脂	酸発生剤	溶解制御 剤	溶媒	窒素含有塩 基性化合物				
1	Polym.1(80)	PAG.1(3)	—	EL/BA (500)	a 0.12	d 0.12	29	0.20	矩形
2	Polym.2(80)	PAG.1(2)	—	EL/BA (500)	b 0.48	c 0.15	80	0.20	矩形
3	Polym.3(80)	PAG.2(2)	—	EL/BA (500)	a 0.12	b 0.08	22	0.22	矩形
4	Polym.3(80)	PAG.3(1)	—	EL/BA (500)	a 0.08	c 0.08	16	0.22	矩形
5	Polym.4(80)	PAG.1(2) PAG.6(2)	—	EL/BA (500)	a 0.12	e 0.09	9	0.22	矩形
6	Polym.4(80)	PAG.1(2) PAG.7(4)	—	EL/BA (500)	a 0.40	b 0.19	75	0.20	矩形
7	Polym.1(40) Polym.4(40)	PAG.1(2)	—	EL/BA (500)	c 0.08	d 0.08	26	0.22	矩形
8	Polym.4(80)	PAG.4(2)	—	EL/BA (500)	a 0.25	d 0.05	30	0.20	矩形
9	Polym.4(80)	PAG.5(2) PAG.8(2)	—	EL/BA (500)	a 0.25	e 0.51	37	0.20	矩形
10	Polym.4(80)	PAG.2(5)	—	EL/BA (500)	c 0.32	d 0.21	34	0.22	矩形
11	Polym.5(80)	PAG.3(4)	—	EL/BA (500)	c 0.12	b 0.10	13	0.22	矩形
12	Polym.4(80)	PAG.1(5)	DRI.1 (15)	EL/BA (500)	c 0.10	d 0.12	9	0.22	矩形
13	Polym.3(30) Polym.4(50)	PAG.3(4)	DRI.1 (15)	EL/BA (500)	d 0.08	e 0.15	10	0.20	矩形
14	Polym.4(80)	PAG.5(5)	—	EL/BA (500)	c 0.12	e 0.09	10	0.20	矩形
15	Polym.5(80)	PAG.1(1) PAG.4(1)	—	EL/BA (500)	a 0.15	d 0.12	24	0.22	矩形
16	Polym.4(80)	PAG.1(5)	—	EL/BA (500)	b 0.12	e 0.12	17	0.22	矩形
17	Polym.4(80)	PAG.2(5)	DRI.1 (15)	EL/BA (500)	c 0.08	d 0.15	11	0.2	矩形
18	Polym.1(80)	PAG.2(3) PAG.5(2)	DRI.1 (15)	EIPA (500)	b 0.12	c 0.10	17	0.20	矩形
19	Polym.3(30) Polym.4(50)	PAG.2(5)	—	PGMEA (450)	a 0.35	e 0.21	68	0.20	矩形
20	Polym.4(80)	PAG.3(3) PAG.5(2)	DRI.1 (15)	PGMEA (450)	c 0.12	d 0.08	16	0.22	矩形

EL/BA: 乳酸エチル (85wt%) と酢酸ブチル
(15wt%) の混合溶液; PGMEA: プロピレン
グリコールモノメチルエーテルアセテート; EIP
A: 1-エトキシ-2-プロパノール; *窒素含有塩
基性化合物; a: トリエタノールアミン; b: 1,

8-ジアザビシクロウンデセン; c: 1-ピペリジン
エタノール; d: キソリン; e: トリイソブチルア
ミン

[0235]

[表2]

() : 組成比, 単位: 重量部

比較例	アルカリ可溶性樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	溶媒	電解含有塩基性化合物	材料		解像度 (μm)	パターン形状
						感度 (mJ/cm ²)	厚さ (μm)		
1	Polym. 4 (80)	PAG. 6 (4)	—	EL/BA (500)	—	—	7	0.24	丸い
2	Polym. 1 (40) Polym. 3 (40)	PAG. 6 (1) PAG. 7 (4)	—	EL/BA (500)	0.12 0.08	a d	25	0.30	丸い
3	Polym. 4 (80)	PAG. 7 (5)	—	EL/BA (500)	0.19 0.12	b d	35	0.28	順テーパー
4	Polym. 4 (80)	PAG. 6 (2) PAG. 8 (2)	—	EL/BA (500)	0.12 0.08	a b	25	0.28	丸い
5	Polym. 1 (40) Polym. 3 (40)	PAG. 6 (4)	DRI. 1 (15)	EL/BA (500)	0.19 0.12	c d	55	0.30	矩形
6	Polym. 4 (80)	PAG. 7 (2) PAG. 8 (5)	DRI. 1 (10)	PGMEA (450)	0.12 0.09	a e	35	0.28	丸い
7	Polym. 4 (80)	PAG. 6 (1) PAG. 8 (4)	DRI. 1 (10)	EIPA (450)	0.30 0.15	c d	85	0.30	順テーパー

EL/BA: 乳酸エチル (85wt%) と酢酸ナチル

(15wt%) の混合溶液; PGMEA: プロピレン

グリコールモノメチルエーテルセテート; EIP

A: 1-エトキシ-2-プロパノール

【0236】得られたレジスト組成物を0.2μmのボ

リトラフアルオロエチレン製ワルターで濾過すること

によりレジスト液を調製した後、このレジスト液をシリ

コンウエハー上へスピンコートし、0.7μm

の厚さに塗布した。次いで、このシリコンウエハーを1

00℃のホットプレートで90秒間ベークした。更に、

エキシマレーザーシステム（ニコソ社、NSR200

5EX NA=0.5）を用いて露光し、90℃で90

秒間ベークを施し、2.38%のテトラメチルアンモニ

ウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ボジ型のパ

ターンを得ることができた。得られたレジストパターン

を次のように評価した。結果を表1、表2に示す。

【0237】レジストパターン評価方法: まず、感度

(Eth) を求めた。次に、0.30μmのライオン

トスベースのトップとボトムを1:1で解像する露光量

を最適露光量 (感度: EOP) として、この露光量にお

ける分離しているライオントスベースの最小線幅を評

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶ 識別記号

F1

C07F 7/18

Q

G03F 7/004

503A

H01L 21/30

502R

(72) 発明者 石原 俊信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所

内